

ÖFVERSIGT

AF

FINSKA VETENSKAPS-SOCIETETENS

FÖRHANDLINGAR.

LVIII.

1915—1916.

A. MATEMATIK OCH NATURVETENSKAPER.

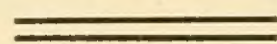


HELSINGFORS 1916.
HELSINGFORS CENTRALTRYCKERI OCH BOKBINDERI AKTIEBOLAG



INNEHÅLL:

15. Till klargörandet af några termiska problem beträffande de lägsta luftlagren, af Osc. V. Johansson.
16. Inverkan af organomagnesiumhaloid på kampfenilon, af A. M. Nordström.
17. Die Vererbung des Raupendimorphismus von *Chaerocampa elpenor* L., von Harry Federley.
18. Über die angebliche »echte Entwickelungskorrelation» zwischen Auge und Extremitäten bei den Anuren und über einen Fall von Beinmissbildung beim Frosch, von Alex. Luther. Mit 1 Tafel u. 10 Fig. im Text.
19. Über das relative Additionsvermögen ungesättigter Verbindungen, von Ossian Aschan.
20. Die Mechanik deformierbarer Körper und die Gravitation, von Gunnar Nordström.
21. Om sulfid-arsenidmineralens elektriska ledningsförmåga och dess bestämning, af L. H. Borgström och J. Dannholm.
22. Direkt pulsreglering. (Från Fysiologiska institutet vid Helsingfors Universitet.) Af Carl Tigerstedt.
23. On the influence of electrolytes on the diffusion af nonelectrolytes, by L. W. Öholm.
24. Sur les conditions nécessaires et suffisantes pour la convergence du développement de la fonction perturbatrice dans le mouvement plan, par Karl F. Sundman.
25. Sur quelques propriétés des fonctions monogènes au voisinage d'un point singulier, par Felix Iversen.
26. Kvarts-kvicksilfverlampans linjespektrum. (Meddelanden från Fysikaliska laboratorium vid Universitetet i Helsingfors. N:o 30.) Af Harald Lunelund.
27. Bestämning af vätelinjerna H_α:s och H_β:s våglängder genom interferens, af Karl F. Lindman.
28. Fyra nya föränderliga stjärnor, af R. Furuhjelm.
29. Smärre förenklingar vid korrelationsberäkning jämte tillämpning på några meteorologiska exempel, af Osc. V. Johansson.
30. Maskin för beräkning af följder af värden på s. k. harmoniska uttryck, af Rolf Witting.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 1.

Über
Derivate der Petroleumpentane
sowie einiger ihrer Homologe.

Von

Ossian Aschan.



HELSINGFORS 1915.
HELSINGFORS CENTRALTRYCKERI OCH BOKBINDERI AKTIEBOLAG.

Inhaltsverzeichnis.

Kap. I. Einleitung.

Kap. II. Derivate des Isopentans.

Seite

Kap. III. Über Derivate des *n*-Pentans.

Kap. IV. Untersuchung der Petroleumfraktion 10—12°.

Kap. V. Über einige Hexanderivate aus dem Petroleum.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 1.

Über Derivate der Petroleumpentane sowie einiger ihrer Homologe.

Von

Ossian Aschan.

Kap. I. Einleitung.

Die *Grenzkohlenwasserstoffe*, C_nH_{2n+2}, denen Schorlemmer[1]) nach einem Vorschlag von Henry Watt[2]) den Namen die *Paraffine* beilegte, sind von ganz erheblichem Interesse, weil sie das Material darstellen, worauf theoretisch nicht nur die zahlreichen Verbindungen der Fettreihe sondern auch, im weitesten Sinne, das gesammte Material der organischen Chemie zurückgeführt werden kann. Bekanntlich kommen diese Kohlenwasserstoffe in fast unermesslicher Menge in den Erdölen verschiedener Herkunft, besonders aber im amerikanischen Petroleum vor, wie Pelouze und Cahours[3]) in den Jahren 1862—1864 zuerst gezeigt haben. Etwas früher waren sie von Greville Williams in den Produkten der trocknen Destillation aus der Bogheadkohle und fast gleichzeitig mit Pelouze und Cahours von Schorlemmer in denen aus der Cannelkohle entdeckt worden[4]). Kurz darauf

[1]) Annalen d. Chemie *161*, 263 (1872).

[2]) A Manual of Chemistry by *Fownes*. 10 Ed. p. 548.

[3]) Compt. rend. *54*, 251; *56*, 505; Ann. chim. phys. [4] *1*, 5; Annalen d. Chemie *124*, 289 (1862); *127*, 190 (1863); *129*, 87 (1864).

[4]) Ibid. *125*, 103 (1863).

zeigte derselbe Forscher[1]), dass sowohl die sogenannten Alkylhydride wie die anfangs als freie Alkylradikale aufgefassten Dialkyle, welche beide auf dem Wege der Synthese erhalten worden waren, mit den Paraffinkohlenwasserstoffen identisch sind.

Der von Pelouze und Cahours sowie Schorlemmer zuerst betretene Weg (loc. cit.), die Grenzkohlenwasserstoffe durch Substitution mittels Chlor in die verschiedensten Derivate der Alkyle überzuführen, ist fast der einzige geblieben, womittels es gelang, diese Kohlenwasserstoffe in durchsichtlicher Weise weiter zu verwandeln. Wir sehen dabei ab von der weit später seitens M. Konowalows ausgearbeiteten Nitrierungsmethode, bei der man mit verdünnter Salpetersäure unter Druck arbeitet, sowie in zugeschmolzenen Glasgefässen mit einer meistens dürftigen Ausbeute arbeiten muss.

Die Chlorierung bietet, bei den jetzigen sehr billigen Chlorpreisen und der leichten Ausführbarkeit im Grossen, auch praktisches Interesse, besonders nachdem es nachgewiesen worden ist [2]), dass sie unter Umständen schon bei niedriger Temperatur stattfindet. Wie beim Beginn dieser Arbeit im Jahre 1910, bin ich noch der Ansicht, dass die Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf die Paraffine sowie der aus den Chlorprodukten hergeleiteten anderen Derivate, in eingehenderer Weise als in den älteren Arbeiten, sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht wichtig ist.

Die bisher erhaltenen Resultate auf diesem Gebiete, deren Ausarbeitung allerdings durch andere Arbeiten beträchtlich verzögert worden sind, werden im folgenden mitgeteilt. Es wurden hauptsächlich die bei 30° und 38° siedenden *Pentane*, näher untersucht, daneben auch einem *Hexan* sowie dem bei etwa 10—12° siedenden Vorlauf der Pentane einige Aufmerksamkeit gewidmet. Dabei wurden die Angaben der genannten älteren, allerdings für

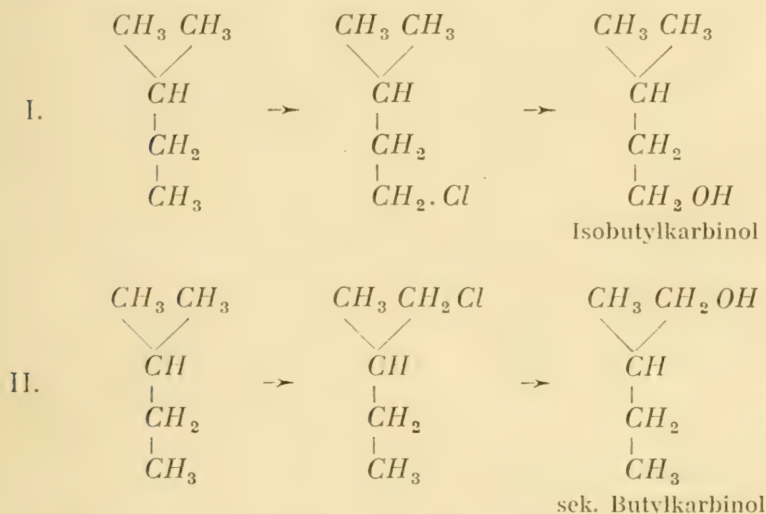
---

[1]) Annalen d. Chemie *129*, 243 (1864); *131*, 132 (1864); *132*, 234 (1864); *136*, 257 (1865). Vergl. *Schöyen*, ibid. *130*, 233 (1864).

[2]) Hierüber teile ich später weiteres mit.

die theoretische Entwickelung der organischen Chemie wichtigen, aber unvollständigen Resultate in erwünschter Weise ergänzt.

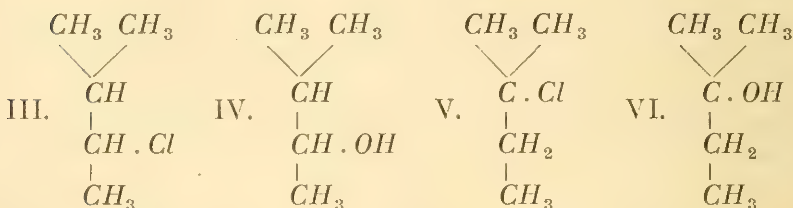
Unter Anderm gelang es, *vom Isopentan ausgehend, die Darstellung der Hauptbestandteile des Fuselöls, der beiden primären Isoamylalkohole, des Isobutylkarbinols* und des *Sekundärbutylkarbinols*, zu verwirklichen, nach den schematischen Formeln:



Da Isopentan selbst in mehrerer Art synthetisch darstellbar ist, z. B. aus dem von isobuttersaurem und essigsaurem Calcium durch trockne Destillation erhältlichen Isopropylmethylketon, so bedeuten diese Umwandlungen neue Totalsynthesen dieser wichtigen Körper. In angegebener Weise gelingt ihre Darstellung ausserdem billig und in unbegrenzter Menge, da Isopentan ein niemals fehlender und reichlich vorkommender Bestandteil aller bekannter Erdöle ist.

Bei der Chlorierung des Isopentans tritt besonders das nach I. entstehende primäre Chlorid reichlich auf. Daneben enthält das rohe Chlorierungsprodukt des Isopentans auch die dem sekundären Methylisopropylkarbinol (IV.) und dem

tertiären Dimethyläthylkarbinol (VI.) entsprechenden Monochloride III. und V:



Weitere wichtige Gesichtspunkte knüpfen sich an die Verwendung des Isopentans als Rohmaterial für das *Isopren*, welches bekanntlich in verschiedener Weise in Kautschuk überführbar ist.

Unter den Methoden [1]), die zur Bildung des Isoprens, Butadiens (Divinyls, Erythrens) sowie anderer Homologe des Isoprens führen, werden sich voraussichtlich für die Darstellung von Kautschuk sowie den homologen, technisch wichtigen Kautschukanaloge nur folgende Verfahren bewähren, für welche das Rohmaterial in praktisch grossen Mengen zur Verfügung steht:

1) *Die Bildung von Isopren durch pyrogene Zersetzung von Terpenen.* Die erste Idée zu einer ausgiebigen Methode ist in der Isoprenlampe von Harries und Gottlob [2]) verwirklicht worden. Zahlreiche Modifikationen des leitenden Gedankens, welche auf eine sehr kräftige, momentane Erhitzung geeigneter, in Isopren bezw. Butadien überführbarer aliphatischer bezw. alicyklischer Substanzen gesättigter sowie ungesättigter Natur beruht, liegen in der Patentlitteratur, besonders der deutschen, vor. Insoweit diese auf die Verwendung von Terpenen begründet sind, so ist ihnen, wegen der beschränkten Zugänglichkeit dieser Körper, besonders aber wegen der verhältnismässig unvorteilhaften

[1]) Eine Zusammenstellung derselben findet man bei *Harries;* Ann. d. Chemie *383*, 157 (1911); *395*, 211 (1912).

[2]) Ann. d. Chemie *383*, 228 (1911).

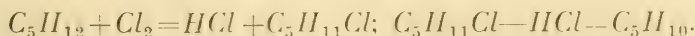
Ausbeute bei der Anwendung des reichlich vorhandenen Pinens, keine unbegrenzte Anwendung gesichert.

2. *Das Vorkommen von Butadien in den Gasen der Kokereien* (bezw. von Isopren in dem Vorlauf der flüssigen Produkte derselben). Wenn diese Materialien tatsächlich für Kautschukdarstellung geeignet sind, was noch unsicher ist, so liegt wohl hierin ein Rohmaterial vor, welches wahrscheinlich in fast unbegrenzten Mengen zu haben ist.

3. *Die Anwendung des Isopentans bezw. anderer geeigneter Paraffinkohlenwasserstoffe des Erdöls* (z. B. des Normalbutans und -Pentans, verschiedener Hexane, besonders des Diisopropyls). Wie schon angedeutet, liegt hierin, bei dem in unermesslicher Menge vorhandenen Ausgangsmaterials, eine sehr reichliche, wohl in grossindustrieller Hinsicht die ergiebigste Quelle vor.

Bis jetzt ist kein *direktes* Verfahren zur Verwandlung der betreffenden Paraffine in Isopren bezw. dessen Homologe und Analoge bekannt. Die indirekten Methoden müssen mit einer Chlorsubstitution beginnen. Auch hieraus geht die Wichtigkeit einer eingehenden Untersuchung der Chlorierungsprodukte hervor.

Die diesbezüglichen Umwandlungen lassen sich am besten beispielsweise an den Chlorierungsprodukten des Isopentans veranschaulichen, das in erster Linie als Ausgangsmaterial bei der Darstellung des wichtigen Isoprens in Frage kommt [1]). Hierbei sind folgende Reihen von Umwandlungen zu verzeichnen. Erstens die Umwandlung der Isopentylchloride, $C_5H_{11}Cl$, von denen vier theoretisch möglich sind und die, wie ich gefunden habe, sämtlich entstehen. Aus denselben wird zunächst Chlorwasserstoff abgespalten:



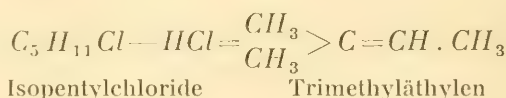
$$C_5H_{12}+Cl_2=HCl+C_5H_{11}Cl;\ C_5H_{11}Cl-HCl=C_5H_{10}.$$

---

[1]) Der Nachweis des Isopentans in amerikanischem Erdöl wurde zuerst von *Cahours* und *Pelouze* (Annalen der Chemie *127*, 194 (1863) ausgeführt; vergl. auch *Mabery* und *Hudson*, Chem. Zentralbl. *1897* I, 967.

In kaukasischem Erdöl wurde das Vorkommen des Isopentans zum ersten Mal vom Verf. einwandsfrei erwiesen. (Öfversigt af Finska Vet.-Soc:s Förh. *38* (1896).

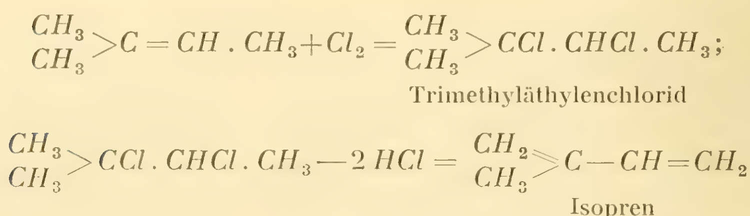
Meine Versuche in dieser Richtung haben als erstes theoretisch wie praktisch wichtiges Resultat ergeben, *dass sämmtliche Isopentylchloride*, einige also unter Umlagerung, *bei geeigneter Halogenwasserstoffentziehung in Trimethyläthylen übergehen*, also gemäss dem Schema:



$$C_5H_{11}Cl - HCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C = CH \,.\, CH_3$$

Isopentylchloride Trimethyläthylen

Das gebildete Trimethyläthylen lässt sich dann unter bestimmten Bedingungen mit Chlor zu dem entsprechenden Dichlorid vereinigen, woraus ferner, unter Einwirkung von Basen, zwei Mole Chlorwasserstoff unter Bildung von Isopren abgespalten werden können:



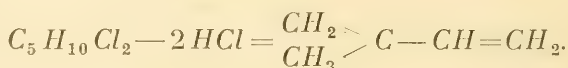
$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C = CH \,.\, CH_3 + Cl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CCl \,.\, CHCl \,.\, CH_3;$$

Trimethyläthylenchlorid

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CCl \,.\, CHCl \,.\, CH_3 - 2\,HCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}{\geqslant}C - CH = CH_2$$

Isopren

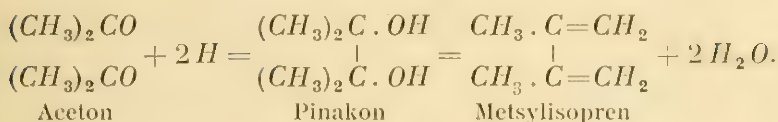
Unsere Versuche haben aber ferner ergeben, dass *auch die bei der direkten Chlorierung des Isopentans entstehenden Dichlorisopentane*, $C_5H_{10}Cl_2$, unter denen das obige Trimethyläthylenbromid vorhanden zu sein scheint, wenn der Chlorwasserstoff bei genügend hoher Temperatur abgespalten wird, *in Isopren übergehen:*



$$C_5H_{10}Cl_2 - 2\,HCl = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}{\geqslant}C - CH = CH_2.$$

Ausser diesen wichtigeren Ergebnissen ist eine Menge anderer Beobachtungen aus der Arbeit hervorgegangen. Sie werden im Folgenden an geeigneter Stelle erörtert.

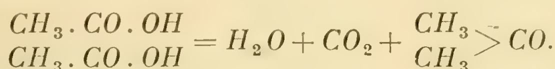
4. *Die Verwendung von 3-Methylisopren aus Pinakon* zur Darstellung *eines homologen Kautschuks*. Die Bildung des methylierten Isoprens beruht auf die folgende Reihe von Umwandlungen:



$$\begin{matrix}(CH_3)_2CO\\(CH_3)_2CO\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}(CH_3)_2C.OH\\ |\\(CH_3)_2C.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3.C{=}CH_2\\ |\\CH_3.C{=}CH_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

Aceton Pinakon Metsylisopren

Die schon längst bekannte Synthese des Pinakons aus Aceton ist kürzlich durch eine Menge von Patenten seitens der *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & C:o* verbessert und ausgearbeitet worden, woraus geschlossen werden kann, dass ihr eine gewisse Bedeutung zukommt. Die Kondensation des Methylisoprens zu dem Kautschuk soll besonders in Gegenwart von Alkalien und organischen Basen sehr leicht verlaufen, jedoch dürfte das Produkt weniger beständig als gewöhnlicher Kautschuk sein. Die Synthese gründet sich, wie ersichtlich, auf Aceton als Rohmaterial, das bekanntlich als Nebenprodukt bei der Holzdestillation entsteht. Hierbei wie in anderen Fällen wird das Aceton durch pyrogene Abspaltung von Kohlendioxyd sowie Wasser aus den Essigsäuredämpfen gebildet:



$$\begin{matrix}CH_3.CO.OH\\CH_3.CO.OH\end{matrix} = H_2O + CO_2 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO.$$

Da dieser Prozess durch gewisse Katalysatoren, wie Oxyde und Karbonate einiger Erdalkalimetalle sowie des Thors erleichtert wird, so liegt ja die Möglichkeit vor, das Aceton sehr billig darzustellen, besonders da man nunmehr die Essigsäure aus Acetylen über Acetaldehyd leicht und in beliebiger Menge darstellt [1]):



$$CH{\equiv}CH + H_2O = CH_3.CHO;\ CH_3.CHO + O = CH_3.CO.OH.$$

5) *Ein Rohmaterial, deren Bildung auf eine durch Bakterien bewirkte Zerlegung von Zuckerarten und anderen Kohlen-*

[1]) Tatsächlich dürfte der synthetische Kautschuk, der von der Firma *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & C:o* seit einigen Jahren dargestellt und, wie mehrmals angegeben worden, in grösseren Blöcken zu mehreren Tons ausgestellt worden ist, aus Pinakon herrühren. Bemerkenswert ist jedoch der Mangel an Kautschuk in Deutschland während der Kriegszeit, woraus hervorzugehen dürfte, dass die Darstellung von synthetischun Kautschuk noch nicht besonders hervorgeschritten ist.

hydraten beruht, ist in Frankreich und England von Fernbach aufgefunden worden [1]) und resultiert in der Entstehung einerseits von Butylalkohol, andererseits von Aceton. Aus dem Butylalkohol soll Butadien, $CH_2=CH\ .\ CH=CH_2$, nach bekannten Methoden dargestellt werden, und daraus Butadienkautschuk, $(C_4H_6)n$. Das erhaltene Aceton kann seinerseits nach 4) zur Bildung von Methylisopren bezw. Methylisoprenkautschuk,($C_6H_{10})n$, angewandt werden.

Für die Ausführung der meisten Versuche in der vorliegenden Untersuchung bin ich meinen Privatassistenten, Herrn Magister F. W. Klingstedt für seine Gewandtheit und grosse Ausdauer vielen Dank schuldig. Nur im Kap. IV. war mir Hr Magister A. M. Nordström, sowie an einigen Details noch zwei andere Herren behilflich, die an Ort und Stelle genannt sind.

---

[1]) Vergl. eine zusammenfassende Abhandlung von *W. H. Perkin* jun. Journ. Soc. Chem. Ind. *31*, 616 (1912); Chem. Zentralbl. *1912* II. 1210.

Kap. II. Derivate des Isopentans.

1. Historisches.

Die ersten Versuche zur Chlorierung des Kohlenwasserstoffs wurden von Cahours und Pelouze[1]) ausgeführt, die in einem rektifizierten Rohprodukt aus amerikanischem Petroleum ein bei 30° regelmässig siedendes Pentan erhielten ($d_{17}=0{,}628$), das sie als identisch mit reinem Amylwasserstoff erklärten. Sie chlorierten es im diffusen Lichte. Dabei wurde ein kompliziertes Gemenge erhalten, deren Mittelportionen nach erneutem Destillieren eine bei 98 bis 103° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_5H_{11}Cl$ des Chloramyls lieferten. Sie wurde mit einfach-Schwefelkalium in ein Merkaptan verwandelt, das als das Amylderivat angesprochen wurde. Aus dem Ergebnis dieser Untersuchung ist ersichtlich, dass das von Cahours und Pelouze angewandte Rohmaterial kein reines, sondern ein mit Normalpentan beigemengtes Isopentan darstellte. Wie wir nämlich zeigen werden, fängt das Chlorierungsprodukt von Isopentan, welches sämmtliche vier theoretisch mögliche Isopentylchloride enthält, bei 85° zu sieden an. Andererseits siedet dieses Produkt, wenn es von reinem Isopentan dargestellt ist, niemals höher als 101°, denn der Siedepunkt des höchst sieden Isopentylchlorids, nämlich 2-Methyl-4-Chlorbutans der Formel $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2Cl$, liegt bekanntlich bei 100—101°.

Etwas später erhielt Schorlemmer[2]) aus einem

[1]) Annalen d. Chemie *127*, 194 (1863).

[2]) Proc. Roy. Soc. *15*, 131 (1864); Journ. f. prakt. Chemie *48*, 242 (1866). Ref. in Jahresber. f. Chem. *1866*, 526.

bei 35° siedenden Pentan des Steinkohlenteers ein Pentylchlorid, ein Pentylacetat und einen Pentylalkohol, die er auf Grund ihrer spec. Gewichte und Siedepunkte mit den aus dem Fuselöl dargestellten entsprechenden Verbindungen als identisch erklärte. Dies zeigte, wie wenig man damals in der schwierigen Kunst der fraktionierten Destillation zu Hause war, wenn es sich um Isomeren mit nahe liegenden Siedepunkten handelte. Etwas später [1]) erklärte er nämlich die in der früheren Arbeit dargestellten Derivate für Gemische von Pentan- und Isopentanverbindungen. Als er nämlich den aus dem Pentan erhaltenen Alkohol mit Chromsäure oxydierte, erhielt er zwar eine Säure mit dem Geruch der Valeriansäure [2]), ihr Silbersalz enthielt aber 56,4 bezw. 57,3 % Ag, statt der für Valeriansäure berechneten Menge 51,67 %. Nebenbei wurde ein gegen 100° siedendes Keton (?) erhalten. Hieraus geht hervor, dass *Schorlemmer nicht Isopentylalkohole unter Händen gehabt hatte*. Er wandte sich nun einer Erdölfraktion zu, die bei 37—39° sott und die er als reines Normalpentan betrachtete. Daraus stellte er durch Chlorieren ein Chlorderivat dar, dessen Hauptmenge bei 100—102° destillierte und woraus mit Kaliumacetat und Essigsäure ein Gemenge von Pentylacetaten erhalten wurden, die zwischen 135 und 145° siedeten. Beim Verseifen entstanden Alkohole, die sich leicht in einen bei 120—122° und einen zwischen 134 und 137° siedenden Anteil zerlegen liessen. Ersterer ergab bei der Oxydation Methylpropylketon, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$, und stellte folglich den sekundären Alkohol $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CH_2 . CH_3$ dar. Aus dem bei 134—137° siedenden Anteil wurde bei der Oxydation normale Valeriansäure erhalten. Der Alkohol war folglich primärer normaler Amylalkohol.

Erst viel später wurde seitens Maberys und Hudsons [3]) eine weitere Untersuchung über die Pentane ver-

---

[1]) Annalen der Chemie *161*, 268 (1872).

[2]) Sie könnte auch Normalvaleriansäure gewesen sein, oder der Geruch auch von Spuren der gewöhnlichen Säure herrühren können.

[3]) Chem. Zentralbl. *1897* I, 967; Ref. nach Amer. Chem. Journ. *19*, 243 (1897).

öffentlicht. Ihrer Angabe nach wurde von einem bei 29—30° siedenden Fraktion des Petroleums von Pensylvanien ausgegangen, woraus sie durch Chlorieren ein Chlorderivat von dem Siedepunkt 98° und der Dichte 0,8750 bei 18° erhielten. Es wurde in ein Isopentylacetat vom Siedepunkt 134—135° verwandelt, und dieser Ester zu dem entsprechenden Alkohol verseift. Letzterer sott bei 117 bis 120°.

Wenn man die Konstanten des erhaltenen Acetats bezw. Alkohols mit den folgenden vergleicht, die den aus Isopentan sich herleitenden Acetaten bezw. Alkoholen entsprechen, so kommt man zu dem eigentümlichen Ergebnis, dass Mabery und Hudson keine Derivate des Isopentans sondern Derivate des Normalpentans unter Händen gehabt haben:

	Siedep.		Siedep.
1. Isobutylkarbinol $(CH_3)_2 . CH . CH_2 .$ $. CH_2OH$	131,4°	Isobutylkarbinolacetat $(CH_3)_2CH . CH_2 . CH_2 .$ $. OC_2H_3O$	138,6°
2. Sek. Butylkarbinol $\begin{matrix} CH_3 . CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . CH_2OH$	128°	Sek. Butylkarbinolacetat $\begin{matrix} CH_3 . CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . O . C_2H_3O$	141,6
3. Methylisopropylkarb. $(CH_3)_2 . CH . CH(OH) . CH_3$	112,5°	Acetat	125°
4. Tertiär. Isoamylalkohol	102,5°	Acetat	124—124,5°

Wie hieraus ersichtlich, giebt es unter den Isopentyl-Alkoholen bezw. -Acetaten keine bei 117—120° bezw. 134—135° siedenden Repräsentanten, wohl aber ist dies unter den entsprechenden Derivaten des Normalpentans der Fall, wie folgende Zusammenstellung ergiebt:

Normale Reihe:	Siedep.		Siedep.
5. Primärer Alkohol	137°	Acetat	148,5°
6. Methyl-n-propylkarbinol	118—119°	Acetat	133—135°
7. Diäthylcarbinol	116,5°	Acetat	132°.

Der unter 6. angeführte Alkohol bezw. dessen Acetat sieden, wie ersichtlich, genau wie der von Mabery und

Hudson erhaltene Alkohol bezw. dessen Acetat. Wie dies zu erklären ist, entzieht sich unserem Verständnis (vergl. unten Kap. III über Derivate des n-Pentans).

Spätere Untersuchungen von anderer Seite über die Überführung von Isopentan in den zugehörigen Alkoholen existieren nicht.

Aus der obigen Übersicht der Litteratur geht also hervor, *dass weder Mabery und Hudson nach andere Forscher bisher, von dem Stamkohlenwasserstoff ausgehend, die Synthese der vier Isoamylalkohole realisiert haben.* Hierüber führe ich noch im Kap. III. über Derivate des Normalpentans weitere Beweise vor.

Die im folgenden zu beschreibende und sehr leicht verlaufende *Bildung der beiden primären Isoamylalkohole*, die im Fuselöl vorkommen, *stellt*, wie eingangs erwähnt wurde, *eine totale Synthese* derselben dar. Ausserdem hat die Arbeit, wie ebenfalls hervorgehoben worden ist, wegen der grossen technischen Wichtigkeit der gewöhnlichen Isoamylalkoholmischung des Fuselöls, zugleich ein erhebliches praktisches Interesse.

2. Die Chlorierung des Isopentans.

I. Trockne Chlorierung.

Wenn man Chlor in die Dämpfe eines scharf fraktionierten, auf einem schwach erwärmten Wasserbad verdampfenden Isopentans im diffusen Licht einleitet, so verschwindet die gelbe Farbe des Chlors fast momentan, und Chlorwasserstoff entweicht in grosser Menge. Dieses hat den Nachteil, dass nicht unbeträchtliche Mengen des niedrig siedenden Kohlenwasserstoffs trotz guter Kühlung mittels Schnee und Kochsalz entweichen und verloren gehen. Es wurden jedoch zunächst erhebliche Mengen Isopentan in diesen Weise verarbeitet und zwar etwa wie Schorlemmer[1]) angegeben hat, jedesmal nur zur Hälfte chloriert, dann der

[1]) Annalen der Chemie *161*, 265 (1872); vergl. *Lachowicz*, Ibid. *220*, 188 1884).

unveränderte Kohlenwasserstoff abdestilliert und zu einer neuen Operation angewandt. Die erhaltenen Chloride aus mehreren Portionen wurden nachher vereinigt und fraktioniert destilliert.

Die Chlorierung wurde in der Weise ausgeführt, dass das aus reinem, in einem geeigneten Fraktionierkolben befindlichem Kaliumpermanganat durch Zutröpfeln von konz. Salzsäure (Dichte 1,16—1,19) dargestellte, mit Wasser gewaschene und mit Schwefelsäure getrocknete Chlor in eine den Kohlenwasserstoff enthaltende geräumige und auf dem Wasserbade erhitzbare Retorte eingeleitet wurde. Das Zuleitungsrohr endigte etwa in der Mitte der Retorte, etwas über die Oberfläche des Isopentans. Die Retorte war mit einer schräg aufwärts gerichteten, kurzen Rückflusskühler aus Glas verbunden, der seinerseits mit einem mit Eiswasser gekühlten Schlangenkühler vereinigt war. Der gebildete Chlorwasserstoff wurde in zwei mit letzterem in Verbindung stehenden, nach einander gestellten, mit Wasser bezw. Natronlauge beschickten Waschflaschen absorbiert.

Als Rohmaterial wurde die gut durchfraktionierte, konstant bei 29—31° siedende Isopentanfraktion ($d_{15}^{15} = 0{,}6237$) von gewöhnlichem Petroläther angewandt.

Die Flüssigkeit wird vom Chlor schnell gelbgrün gefärbt, wobei das Gas vollständig absorbiert wird. Sobald der Kohlenwasserstoff durch gelindes Erwärmen zum schwachem Sieden gebracht ist, verschwindet allmählich die Farbe unter beginnendem Chlorieren. Schneller findet die Entfärbung durch Belichtung mit einer nebenan stehenden, grösseren Auer-Lampe statt, was an Tagen mit trüber Witterung öfters nötig war. Die Flüssigkeit muss, zum ruhig fortgehenden Chlorieren, in schwachem Kochen gehalten werden.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, können unter Anwendung von 55—60 g $KMnO_4$ während 8—10 Stunden etwa 50 g Rohchlorid erhalten werden. Bei schnellerem Chlorstrom geht ein Teil des Gases durch das Apparat unverändert durch, wobei man viel Isopentan verliert. Die chlorierte Flüssigkeit wurde jedesmal mit trockner Soda geschüttelt und aus einem Kupfergefäss mittels einem

mit Glasperlen versehenen, langen Dephlegmator bis auf 70—75 g abdestilliert. Das Ergebnis mehrerer Chlorierungen war folgendes:

Kohlenwasserstoff:	Rohchlorid erhalten:	Zeit der Chlorierung:	Angewandt $KMnO_4$:
330 g	96 g	etwa 16 Stunden	80 g
505 »	140 »	» 25 »	170 »
663 »	228 »	» 45 »	230 »
500 »	253 »	» 45 »	280 »
500 »	239 »	» 45 »	275 »
318 »	167 »	» 30 »	220
	1123 g		

Die vereinigten Rohchloridmengen wurden mit Sodalösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid destilliert, wobei nach viermaligem Fraktionieren folgende Fraktionen erhalten wurden:

30—34° 50 g; 34—75° 22 g; 75—85,5° 3 g; 85,5—88° 60 g; 88—90° 18 g; 90—93° 113 g; 93—96° 162 g; 96—99° 327 g; 99—102° 105 g; 112—110° 3 g; oberhalb 110° 159 g.

A) Die Monochloride des Isopentans.

Die Dichte der mit Soda und Wasser gewaschenen sowie mit Calciumchlorid getrockneten Hauptfraktionen wurden bei 15° mit der Mohr'schen Wage bestimmt:

1)	Fraktion	85,5—90°	d_{15}^{15}	0,8692;	d_4^{20} =0,8676 [1])
2)	»	90 —93°	»	0,8752;	,, =0,8740 [1])
3)	»	93 —96°	»	0,8797	
4)	»	96 —99°	»	0,8818	
5)	»	99 —102°	»	0,8851	

Chlorbestimmungen: Fraktion 1) wurde von neuem destilliert und die bei 86—86,5° übergehende Hauptmenge analysiert. Fraktion 2); der Chlorgehalt wurde in der bei 91° siedenden Hauptmenge bestimmt. Fraktion 3);

[1]) Nach erneuter Destillation.

zur Analyse wurde eine bei 94—95° siedende Menge angewandt. Fraktion 4); analysiert wurde eine bei 96,5—97,5° siedende Portion. Fraktion 5); angewandt die bei 99,5—101,5° siedende Hauptmenge.

	Substanzmenge	*AgCl*	*Cl*	Berechnet für $C_5H_{11}Cl$:
Fraktion 1)	0,1614 g	0,2150 g	32,94 %	Cl 33,27 %.
Fraktion 2) *a.*	0,2161 »	0,2886 »	32,97 »	»
» 2) *b.*	0,1856 »	0,2473 »	32,94 »	»
Fraktion 3) *a.*	0,2276 »	0,3062 »	33,26 »	»
» 3) *b.*	0,1684 »	0,2270 »	33,31 »	»
Fraktion 4) *a.*	0,2222 »	0,2984 »	33,26 »	»
» 4) *b.*	0,1952 »	0,2624 »	33,24 »	»
Fraktion 5) *a.*	0,1494 »	0,2002 »	33,13 »	»
» 5) *b.*	0,1972 »	0,2646 »	33,17 »	»

Sämmtliche Fraktionen zeigten also den Chlorgehalt des Pentylchlorids, $C_5H_{11}Cl$.

Ein Vergleich der obigen physikalischen Konstanten mit denen der *vier theoretisch möglichen Chloriden des Isopentans* ergab folgendes:

Primäres Isoamylchlorid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2Cl$, [1]): Siedep. 100,9°; $d_{25,1}=0{,}8627$, $d_0=0{,}8859$. *Gefunden:* Siedep. 99—102°, $d_{15}^{15}=0{,}8692$.

Zweites primäres (aktives) Isoamylchlorid, $\frac{CH_2Cl}{CH_3}>CH.CH_2.CH_3$ [2]): Siedep. 97—99°; d_{15} 0,886. *Gefunden:* Siedep. 96—99°; d_{15}^{15} 0,8818.

Sekundäres Isoamylchlorid, $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_3$ [3]): Siedep. 91°, d_0 0,883 (Würtz). *Gefunden:* Siedep. 90—93°; d_{15}^{15} 0,8752.

Tertiäres Isoamylchlorid, $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3$ [4]): Siedep. 86°; d_{19} 0,870. *Gefunden:* Siedep. 85,5—88°; $d_{15}^{15}=0{,}8692$.

Hieraus ergiebt sich, was früher nicht bekannt war, *dass bei der trocknen Chlorierung sämmtliche vier Isopentylchloride,* $C_5H_{11}Cl$, *neben einander entstehen.*

[1]) *Kopp*, Annalen d. Chemie *95*, 337 (1855).
[2]) *Le Bel*, Bull. soc. chim. *75*, 545 (1875).
[3]) *Wischnegradsky*, Annalen d. Chemie *190*, 357 (1878).
[4]) *Derselbe*, ibid. S. 336.

Die höher siedenden Chlorierungsprodukte. Diese über 110 g siedenden Anteile, die beim Destillieren der Monochloride in einer Menge von 159 g zurückblieben (S. 14), verteilten sich bei weiterer Destillation auf folgende Fraktionen:

1) Siedep.	102—110°	11	g
2) »	110—125°	13	»
3) »	125—130°	2	»
4) »	130—140°	16	»
5) »	140—150°	29	»
Rückstand	über 150°	46	»

Es waren also Dichloride hauptsächlich in den beiden Fraktionen 4) und 5) vorhanden. Sie beanspruchen, wegen Ihrer Beziehungen zu den Isopren (vergl. S. 6), ein nicht unerhebliches Interesse.

B. Die den Isopentylmonochloriden entsprechenden Acetate und Alkohole.

Zunächst wurden 15 g der Fraktion, welche hauptsächlich das Isopentylchlorid $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2$ enthielt, mit 20 g Kaliumacetat und dem gleichen Volumen Eisessig 6 Stunden lang auf 170° erhitzt, um festzustellen, ab nicht der von Schorlemmer [1]) zu gleichen Zweck angewandte Temperatur von 190—200° erniedrigt werden könnte. Die mit Wasser abgeschiedene Schicht mit den Isopentylverbindungen wurde, nach dann Waschen mit Soda und Wasser sowie Trocknen mit Calciumchlorid, destilliert und dabei drei Fraktionen aufgenommen: 1) 40—70 1,5 g, 2) 70—107° 5 g, 3) 110—135° 7 g. Hält man 2) für unverändertes Chlorid, und wird 3) als Acetat angenommen, so hätten etwa zwei Drittel in gewünschtem Sinne reagiert.

Ein zweiter vorläufiger Versuch mit 15 g der Zwischenfraktion 93—96° ergab in der gleichen Weise: 1) bei 50—70° Siedendes 2 g, 2) 95—105° 9 g, 3) 105—135° 2 g, also ein noch schlechteres Resultat.

[1]) Vergl. *Schorlemmer*, Annalen d. Chemie *161*, 266 (1872).

Interessant war in beiden Fällen die Bildung der niedrig siedenden Fraktionen, welche zeigte, dass auch *Amylene* nach der Gleichung



$$C_5H_{11}Cl + KO \,.\, C_2H_3O = KCl + HO \,.\, C_2H_3O + C_5H_{10}$$

entstanden waren. Diese Fraktionen waren in der Tat ungesättigt.

1. Acetat aus dem Chlorid, $CH_3 . CH_2 . CH<\begin{smallmatrix}CH_2Cl\\CH_3\end{smallmatrix}$.

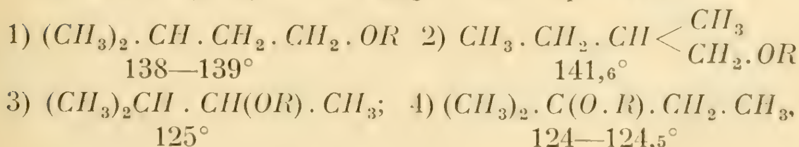
Da die angewandte Temperatur nicht genügte, wurden n einem dritten Versuch 20 g der Fraktion 96—99° mit 20 g Kaliumacetat und der gleichen Eisessig-Menge 12 Stunden lang auf 190—200° erhitzt. Das in obiger Weise isolierte Produkt destillierte erstenmals (unter 782 mm Druck) der Reihe 1, nach mehrmaligen Fraktionierungen (unter 753 mm Druck) der Reihe 2 nach:

Reihe 1.			*Reihe 2.*		
Bei	40— 70°	2,5 g	Bei	37—38°	1,5 g
»	130—136°	5,0 »	»	100—120°	0,5 »
»	136—140°	5,2 »	»	120—130°	1,6 »
»	140—142°	4,5 »	»	130—135°	0,6 »
			»	135—137°	0,9 »
			»	137—140°	2,3 »
			»	140—142°	5,1 »
					12,3 g

Das spec. Gewicht der Fraktion 140—142° betrug $d^{15}_{15} = 0{,}8720$.

0,1926 g derselben gaben 0,4582 g CO_2 und 0,1820 g H_2O:
Berechnet für $C_7H_{14}O_2$: C 64,61%; H 10,77%
Gefunden : C 64,82 » ; H 10,57 »

Da die Isopentylacetate folgende Siedepunkte haben:



1) $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . OR$ 138—139° 2) $CH_3 . CH_2 . CH<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_2 . OR\end{smallmatrix}$ 141,6°

3) $(CH_3)_2CH . CH(OR) . CH_3$; 125° 4) $(CH_3)_2 . C(O . R) . CH_2 . CH_3$, 124—124,5°

so deutet dies schon bestimmt darauf hin, dass die Isopentylchloridfraktion in der Tat hauptsächlich aus dem Ester 2) besteht. Demselben ist eine nicht unbeträchtliche Menge (Fraktion 137—140°) vom Ester 1) sowie kleine Mengen (Fraktion 120—130°) vom Ester 3) beigemengt.

Das Vorkommen der bei 37—38° siedenden Fraktion bestätigt die bei den Vorversuchen hervorgegangene Tatsache, das Isoamylen, und zwar Trimethyläthylen, $(CH_3)_2 C{=}CH\,.\,CH_3$, gleichzeitig entstanden ist.

Alkohol $CH_3\,.\,CH_2\,.\,CH{<}^{CH_2\,.\,OH}_{CH_3}$. Zum Verseifen der drei obigen letzten Acetatfraktionen der Reihe 2. wurden sie zusammengemischt (Gewicht etwa 8,0 g) und mit einer Lösung von 9 g Kali in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 90 g Sprit versetzt, etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluss gekocht. Der Alkohol wurde nachher abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Kochsalz gesättigt und mit Äther zweimal extrahiert, die Lösung mit verd. Salzsäure und zweimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand (4,5 g) aus einem kleinen Kolben destilliert. Erhalten wurden die Fraktionen: 1) 80—100° 0,4 g; 2) 128—129° 2,3 g; 3) 129—130,5° 0,6 g (766 mm).

Die Siedepunkte der Isoamylalkohole sind:

$(CH_3)_2CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2OH$ 130—131°; ${}^{HO\,.\,CH_2}_{CH_3}{>}CH\,.\,CH_2\,.\,CH_3$ 128—128,7°; $(CH_3)_2\,.\,CH\,.\,CH(OH)\,.\,CH_3$ 112,5°; $(CH_3)_2C(OH)\,.\,CH\,.\,CH_3$ 101—102°.

Beim erneuten Fraktionieren der mit Pottasche getrockneten Fraktion 2) über Kalciumoxyd sott sie unter 772 mm Druck bei 128,5—129,5°. Analyse:

0,2396 g Substanz gaben 0,6004 g CO_2 und 0,3020 g H_2O;
Berechnet für $C_5H_{12}O$: C 68,18%; H 13,64%
Gefunden : C 68,31 » ; H 13,96 »

Auch hier stimmt der Siedepunkt des durch die Analyse als $C_5H_{11}\,.\,OH$ nachgewiesenen Alkohols mit dem für den Körper ${}^{HO\,.\,CH_2}_{CH_3}{>}CH\,.\,CH_2\,.\,CH_3$, am besten überein.

2. Acetat aus dem Isopentylchlorid $(CH_3)_2CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2Cl$.

20 g Kaliumacetat, 20 g des bei 99—102° siedenden Chlorids sowie die gleiche Menge Eisessig wurden 12 Stunden lang auf 190—200° im Einschlussrohr erhitzt. Die Ausbeute betrug 19 g, woraus beim Fraktionieren folgende Fraktionen resultierten: 1) bis 120° 0,7 g, 2) 120—130° 0,3 g, 3) 130—135° 3,2 g, 4) 135—140° 5,6 g, 5) 140—143° 8 g. Die Dichte der Fraktion 5 betrug $d^{15}_{15}=0{,}8740$.

Die Analyse einer bei erneuter Destillation bei 139—142° siedenden Probe ergab:

0,2956 g Substanz gaben 0,7026 g CO_2 und 0,2878 g H_2O;
Berechnet für $C_7H_{14}O_2$: C 64,61%; H 10,77%
Gefunden : C 64,82 » ; H 10,89 »

Alkohol $(CH_3)_2CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, OH$. Die Esterfraktionen 4) und 5) wurden gemischt und wie im vorigen verseift. Aus 13,6 g Ester wurden 7,6 g Alkohol erhalten, der fraktioniert wurde: 1) 86—100° 2,7 g (enthielt noch Äther); 2) 100—130° 0,6 g; 3) 130—133° 3,9 g.

0,2292 g Substanz gaben 0,5684 g CO_2 und 0,2824 g H_2O:
Berechnet für $C_5H_{12}O$: C 68,18%; H 13,64%
Gefunden : C 67,61 » ; H 13,79 »

Offenbar liegt hier der erwartete primäre Alkohol vor.

3. Die bei der Oxydation der synthetisch erhaltenen primären Isoamylalkohole, $CH_3 \,.\, CH_2 \,.\, CH<{CH_2OH \atop CH_3}$ und ${CH_3 \atop CH_3}>CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2OH$, erhaltenen Säuren [1]). Beweis für die Konstitution dieser Alkohole.

a) Prüfung der Methode von *Erlenmeyer* und *Hell* [2]) zur Oxydation von Amylalkohol.

Diese Methode (sie ist unten S. 22 beschrieben worden) giebt nur unter Innehaltung bestimmter Kautelen eine gute

[1]) Die unter diesem Rubrik beschriebenen Versuche sind von meinen Privatassistenten *T. A. Siitonen* im Jahre 1914 ausgeführt worden.

[2]) Annalen d. Chemie *160*, 275 (1871).

Ausbeute, die vor Ausführung der Oxydation des aus Isopentan ausgehend synthetisch erhaltenen Körpers ermittelt werden mussten. Als Rohmaterial für die darauf gerichteten Versuche wurde gewöhnlicher Kahlbaum'scher Fuselöl-amylalkohol vom Siedepunkt 128—132° angewandt. Die Oxydationsflüssigkeit enthielt im Liter 78 g Kaliumbichromat und 105 englische Schwefelsäure.

1) 25 g Amylalkohol und 750 ccm dieser Chromsäurelösung wurden auf einmal gemischt, von Zeit zu Zeit damit während 2 Stunden tüchtig durchgeschüttelt, wobei Erwärmung eintrat, und nachher 8 Stunden lang unter Rückflussühler erhitzt. Das Produkt wurde destilliert, bis nur eine konz. Salzlauge zurückblieb, das Destillat mit Soda neutralisiert, verdampft und der Rückstand bis zur Bildung von Natriumbisulfat mit Schwefelsäure (1:4) zerlegt. Nach Abseparieren der öligen Schicht wurde die Flüssigkeit mit Äther entzogen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit der früher separierten Hauptmenge der Säure vereinigt (12,2 g). Das Gemenge wurde erst mit trocknem Natriumsulfat, dann mit Phosphorpentoxyd getrocknet und unter Anwendung einer kleinen Perlenkolonne destilliert. Bis 170° gingen 0,75 g, bei 170–173° 8,5 g über; der Rückstand wog 2,0 g.

2) Es wurde die obige Menge Amylalkohol angewandt und auch sonst wie oben gearbeitet, nur würde die ursprüngliche Mischung sofort erhitzt und dann 10 Stunden lang gekocht. An roher Valeriansäure resultierten 13 g, von denen 0,8 unter 170° und 10,32 g bei 170—173° siedeten.

3) Auf 25 g Alkohol wurden 800 ccm der Chromsäurelösung angewandt, zuerst 2 Stunden kalt geschüttelt und dann 16 Stunden gekocht, Rohausbeute 13,5 g; davon siedeten bis 170° 2,08 g, bei 170—173° 10,2 g.

4) Angewandt 26 g Amylalkohol und 900 ccm Chromsäuremischung. Nach 1-stündigem Mischen wurde 16 Stunden gekocht. Rohausbeute 14,3 g, davon unterhalb 170° 1,73 g und bei 170—173° 9,91 g siedeten.

5) Einer auf 55—60° erwärmten Chromsäuremischung von 750 ccm wurden 25 g Amylalkohol in drei Portionen unter gutem Mischen zugegeben, und nachdem sich die Flüs-

sigkeit zum Kochen erhitzt hatte, wurden weitere 250 ccm Chromsäurelösung zugegeben und unter Rückfluss 20 Stunden lang gekocht. Die Säure wurde nachher überdestilliert, 1/2 l. neues Wasser hinzugefügt und wieder destilliert, jedoch ging bei der zweiten Destillation keine weitere Valeriansäure über. Die Rohausbeute aus der ersten Destillation war 14,36 g; davon siedeten 2,95 g bis 170° und 10,83 bei 170—173°.

Um die Reinheit der Säure zu prüfen wurden, die Fraktionen aus den fünf Versuchen vereinigt. Von der Vorfraktion bis 170° (8,26 g) destillierten 4,12 g vor 170° und 4,13 g bei 170—173°. Die letztere Menge wurde zu dem Gemenge der zweiten Fraktion gegeben, und die erhaltenen 54,9 g weiter fraktioniert, von denen 53,0 bei 170—173° siedeten und 1,0 g als Rückstand zurückblieb. Aus 126 g Amylalkohol waren also 53 g reine Valeriansäure erhalten. Die Ausbeute dem Gewicht nach war also 42 %.

Die erhaltene reine Säure zeigte das spec. Gewicht $d_{20}^{20}=0{,}9314$ bezw. $d_4^{20}=0{,}9297$. Folgende Angaben über die verschiedenen Valeriansäuren der Isoreihe finden sich im Beilstein'schen Handbuch verzeichnet:

	Siedep.	Dichte
Isovaleriansäure aus Isoamylalkohol	174—176°	d^{20} 0,931
Normale Valeriansäure	185—186°	d^{20} 0,9284
Methyläthylessigsäure	173—174°	d^{20} 0,938
Trimethylessigsäure	163,7—163,8°	—

Mehrere Versuche, die Oxydation des Amylalkohols in 90—99-proz. Essigsäurelösung unter Zusatz von Chromtrioxyd auszuführen, ergaben eine sowohl qvalitativ wie quantitativ weit schlechtere Ausbeute als die obige. Die bei 168—178° siedenden Anteile des Produktes betrugen nur 6—7 g pro 25 g Amylalkohol.

b) Oxydation des Isobutylcarbinols, $(CH_3)_2CH \, . \, CH_2 \, . \, CH_2 \, OH$.

Die bei 128 bis 142° siedende Fraktionen der Acetate bezw. der entsprechenden Amylalkohole, die bei der Behand-

lung der bei 99—102° siedenden Isopentylchloridfraktion (S. 14) mit alkoholischen Kali auf 190—200° entstanden waren (vergl. über die Siedepunkte der Acetate S. 17 und der Amylalkohole S. 18), wurden mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade verseift, und von der erhaltenen, bei 128—132° siedenden Amylalkoholfraktion wurden 18 g nach der Methode von Erlenmeyer und Hell[1]) oxydiert. Es wurden 750 ccm 5 % Chromsäuremischung (im Liter 78 $K_2Cr_2O_7$ und 105 konz. Schwefelsäure) auf 65° erhitzt und darin der Amylalkohol in 3—4 Portionen ziemlich schnell eingegossen, nachher das sich bald auf den Siedepunkt erwärmende Gemenge 20 Stunden gekocht und dann destilliert, bis eine dicke Salzlauge zurückblieb. Das mit Soda neutralisierte Destillat wurde zur Trockne verdampt und die mittels Schwefelsäure abgeschiedene Valeriansäure, die im feuchten Zustande 11 g wog, wie in den Versuchen S. 20 bis 21 isoliert und durch Destillation gereinigt. Es gingen bei 766 mm unterhalb 165° 0,8 g, bei 165—171° 1,8 g und bei 171—175° 5,7 g, davon die grösste Menge bei 172—174°; Rückstand 0,75 g.

Dichtebestimmungen $d\,^{15}_{15}=0{,}9356$; $d\,^{15}_{4}=0{,}9348$; $d\,^{20}_{20}=0{,}9318$, $d\,^{20}_{4}=0{,}9301$. Die zum Vergleich aus Kahlbaum'schen Amylalkohol des Fuselöls ähnlich bereitete Valeriansäure zeigte in vorzüglicher Übereinstimmung damit $d\,^{20}_{4}=0{,}9297$. Die Analyse ergab:

0,1232 g Substanz gaben 0,2658 g CO_2 und 0,1064 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	58,82 %	58,84 %
H	9,80 »	9,60 »

Das in gewöhnlicher Weise bereitete *Silbersalz*, eine weisse Fällung, wurde ferner analysiert: 0,2009 g desselben lieferten 0,1039 g $Ag=51{,}73$ %; berechnet für $C_5H_9O_2Ag$ 51,67 %.

Aus den obigen Daten ergiebt sich mit völliger Sicherheit, *dass die gewöhnliche Valeriansäure vorliegt* sowie *dass der*

[1]) Annalen d. Chemie *160*, 275 (1871).

angewandte Pentylalkohol den gewöhnlichen Isoamylalkohol darstellt, der zum grössten Betrage aus Isobutylkarbinol, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, besteht.

c) Oxydation des Sekundärbutylkarbinols,



$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH < {CH_2OH \atop CH_3} .$$

12 g eines Pentylalkohols, der aus den Acetaten erhalten worden war, die bei der Behandlung teils der Chloridfraktion 96—99° mit Alkohol und Kaliumacetat bei 160—180°, teils von einer bei 99—102° siedenden Chloridfraktion aus Isopentan mit Kaliumacetat und Eisessig erhalten worden war, wurden in der obigen Weise mit Chromsäuremischung oxydiert. Da der Alkohol von der erstgenannten Chloridfraktion nicht ausgereicht hätte, wurde nämlich die fehlende Menge mit der zweiten ergänzt; beide Fraktionen waren in etwa gleichgrossen Mengen vorhanden. Der angewandte Alkohol war folglich kein reiner sek. Butylcarbinol, sondern bestand zur Hälfte aus dem Isobutylcarbinol, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Ein Gemenge beider liegt auch in dem gewöhnlichen Fuselölalkohol vor.

Bei der Oxydation wurde eine Säure erhalten, die bei 171—175° und zwar grösstenteils bei 173° sott. Das specifische Gewicht d^{20}_4 war 0,9381. Die Analyse ergab:

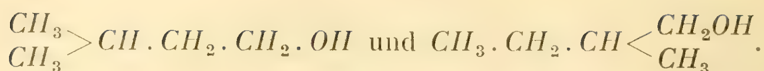
0,1383 g Substanz gaben 0,2994 g CO_2 und 0,1185 g H_2O;

Berechnet für $C_5H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	58,82 %	59,04 %
H	9,80 »	9,52 »

Das *Silbersalz* ergab die Zahlen: 0,1076 g lieferten 0,0555 g Ag=51,58 %, berechnet für $C_5H_9O_2\,Ag$ 51,67 %.

Auch hier lag also eine Isovaleriansäure vor, die ihren physikalischen Eigenschaften nach fast vollständig mit Methyläthylessigsäure übereinstimmte.

Die obigen Versuche enthalten den Beweis dafür, dass die aus den Isopentylchloriden vom Siedep. 96—99 bezw. 99—102° erhaltenen Amylalkohole primär und dieselben wie diejenigen sind, die in dem Fuselöl vorkommen, nämlich



$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,OH \text{ und } CH_3\,.\,CH_2\,.\,CH{<}\frac{CH_2OH}{CH_3}\,.$$

Folglich sind diese Alkohole in der vorstehenden Weise über Isopentan durch die totale Synthese dargestellt worden.

4. Versuche zur Darstellung der Acetate aus sekundärem und tertiärem Isopentylchlorid.

15 g der Isopentylchloridfraktion 90—93°, worin das sekundäre Isoamylchlorid, $(CH_3)_2CH\,.\,CHCl\,.\,CH_3$, hauptsächlich vorhanden war, wurden im Einschlussrohr mit 15 g Kaliumacetat und Eisessig wie bei den früheren Portionen auf 190—200° 12 Stunden lang erhitzt. Bei der Destillation gingen bei 1) 37—42° 5,7 g, 2) bei 133—135° 1,7 g und 3) bei 135—138° 1,0 g über. Die Fraktion 1), welche die Dichte $d\,^{15}_{15}$ zeigte, wurde rektifiziert, wobei die Hauptmenge bei 37,5—38° überdestillierte. Im Kolben blieb eine kleine Menge Ester zurück.

20 g Kaliumacetat, 20 g bei 90—93° siedendes Isopentylchlorid und der mit letzterem gleiche Volumen Eisessig wurden in einem Kolben gekocht, der mit Rückflusskühler sowie einem gut gekühlten Schlangenkühler verbunden war, welcher in einem mit Eis und Kochsalz abgekühlten Rohr als Recipient endigte. Die siedende Mischung fing bald zu sieden an, und bei 35—36° ging eine leicht flüchtige Flüssigkeit langsam über, was etwa 4,5 Stunden dauerte. Beim Rektifizieren destillierte letztere bei 37—38,5° (Barom. 774,5 mm). Aus dem Kolbeninhalt wurden 13 g zurückgewonnen, wovon 12,5 g bei 95—110° (unverändertes Chlorid) und der Rückstand bei 115—120° siedete und schwachen Estergeruch zeigte.

Eine Esterbildung unter Ersatz des Chlors gegen den Essigsäurerest war also beim sek. Isopentylchlorid nur zum kleinsten Teil eingetreten. Soweit eine Einwirkung stattfand, so war sie auf eine *HCl*-Abspaltung unter Bildung von Trimethyläthylen beschränkt worden.

5 g der aus tertiärem Isopentylchlorid bestehenden Chloridfraktion 85,5—88° wurden wie bei den früher erwähnten Fraktionen im Einschlussrohr auf 190 bis 200° erhitzt. Erhalten wurden 4,1 g, welche Menge bis auf wenige Tropfen bei 37 bis 42° überging. Auch hier war offenbar eine *HCl*-Abspaltung, unter Bildung von Trimethyläthylen eingetreten.

Um den Ester zu gewinnen, wurde eine neue Menge von 20 g des bei 85,5—88° siedenden Chlorids mit 31,5 g Silberacetat und Eisessig im Einschlussrohr auf nur 120° erhitzt. Es wurden nach der Reinigung 5 g Destillat gewonnen, von dem etwa 2 g bei 37—39° sotten und 1,5 g bei 84—105 ohne merklichen Estergeruch übergingen.

Bei dem tertiären Isopentylchlorid fiel also die Esterbildung ganz negativ aus. Als Produkt konnte nur Trimethyläthylen isoliert werden.

Darstellung von tertiärem Isoamylchlorid, $(CH_3)_2C(Cl).CH_2.CH_3$. Um einen Vergleich mit dem zuletzt angewandten Isopentylchlorid vom Siedep. 85,5—88° zu erhalten, wurden 25 g Trimethyläthylen von Kahlbaum (die Hauptmenge siedete bei 37—39°), welches durch Wasserabspaltung aus reinem tertiären Amylalkohol (Amylenhydrat) beim Destillieren desselben mit wasserhaltiger Oxalsäure auf dem Wasserbade erhalten worden war, mit 10 g absolutem Äther gemischt, und die mit Eis und Kochsalz abgekühlte Mischung mit getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei wurden 16 g (statt berechneter 12,6 g) aufgenommen; der Überschuss ist dem Vorhandensein des Äthers zuzurechnen. Das mit Soda sowie Wasser gewaschene und mit $CaCl_2$ getrocknete Produkt wog 44 g. Beim Rektifizieren mittels eines Siederohrs erhielt man die Fraktionen (Druck 732 mm): 1) Äther 6,5 g; 2) bei 35—80 (,5 g; 3) bei 80—83° 4,7 g; 4) bei 83—84° (unter Normaldruck hätte man den Siedepunkt 84,5 bis 85,5° erwarten können) 29 g. Analyse:

0,1792 g Substanz gaben 0,2398 g $AgCl$, woraus
$Cl = 33{,}30\%$, Berechnet für $C_5H_{11}Cl$: $Cl = 33{,}28\%$.

Die Fraktion 4) stellt also reines tertiäres Isoamylchlorid, $(CH_3)_2CCl . CH_2 . CH_3$, dar. Das spec. Gewicht $d\,^{15}_{15}$ wurde zu 0,8688 bestimmt. Da wir, wie früher (S. 14) angegeben, das spec. Gewicht für die entsprechende Fraktion 85,5—88° zu $d\,^{15}_{15} = 0{,}8692$ erhielten, so herrscht in dieser Beziehung völlige Übereinstimmung, und *die Bildung des tertiären Isoamylchlorids (tertiären Isopentylchlorids) bei der direkten Chlorierung von Isopentan ist nachweislich festgestellt.*

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus tertiärem Isoamylchlorid. Beim Kochen von 15 g des durch Addition von Chlorwasserstoff an Trimethyläthylen erhaltenen Chlorids (s. o.) mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumacetat und dem gleichen Volumen Eisessig in der S. 24 beschriebenen Weise wurden 9,5 g von einem Destillat erhalten, welches nach der Reinigung bei 37—38° konstant siedete. Folglich war hier Trimethyläthylen zurückerhalten worden. Als weiteres Resultat aus der vorliegenden Untersuchung kann hervorgehoben werden, *dass bei der Addition von Chlorwasserstoff an Trimethyläthylen nur ein Chlorid $C_5H_{11}Cl$, nämlich tertiäres Isoamylchlorid, sowie dass bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus diesem nur ein einziger Äthylenkohlenwasserstoff entsteht, nämlich das Trimethyläthylen.* Wenn mehrere aufgetreten wären, hätte weder das Hydrochlorid des Trimethylens noch das entstandene Äthylen einen so konstanten Siedepunkt wie der gefundene gezeigt.

Die aus Isopentan sich herleitenden Amylene sind drei mit folgenden Siedepunkten (Wischnegradsky[1]):

Isopropyläthylen	*Trimethyläthylen*	*Methyläthyläthylen*
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH{-}CH{=}CH_2$	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C{=}CH . CH_3$	$\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}{\geqslant}C{-}CH_2 . CH_3$
Siedep. 21—20°	Siedep. 36—37°	Siedep. 31°[2])

Aus dieser Zusammenstellung und den Resultaten der obigen Untersuchung geht hervor, dass bei der Abspaltung

[1]) Annalen der Chemie *190*, 328 (1878).

[2]) Ibid. S. 361, Fussnote.

von Chlorwasserstoff, die bei erhöhter Temperatur (190—200°) aus den Isoamylchloriden stattfindet, *nur ein Amylen, und zwar Trimethyläthylen, auftritt.* Aus anderen bei erhöhter Wärme unter Anwendung von anderen *HCl*-abspaltenden Mittel als Kaliumacetat und Eisessig bei höherer Temperatur durchgeführten Versuchen, die an anderer Stelle beschrieben werden sollen, geht dasselbe Ergebnis hervor: *Trimethyläthylen ist das einzig fassbare Produkt.*

Hierbei ist jedoch zu bemerken, was aus weiter unten zu beschreibenden Versuchen bestätigt wird, dass das primäre Chlorid, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, mit Kaliumacetat *ein Amylen in fassbarer Menge nicht giebt,* sondern in das Acetat vollständig überzugehen scheint.

C. Darstellung der Isopentylacetate mittels alkoholischen Kaliumacetats.

Die vorerwähnte, mittels Kaliumacetat und Eisessig ausgeführte Überführung von Isopentylchloriden in Isoamylacetate war nur für Arbeiten im kleinen geeignet, da die Benutzung von Essigsäure unter Druck ein höchst lästiges Anätzen von Metallgefässen herbeiführt. Aus diesem Grunde wurde ein effektives Verfahren angestrebt, nach welchem man in neutraler Lösung arbeiten konnte. Ein solches könnte vielleicht in der Verwendung von Alkohol als lösende Flüssigkeit statt Eisessig liegen. Zunächst wurden folgende Vorversuche ausgeführt.

10 g des bei 90—93° siedenden sekundären Isopentylchlorids und 10 g trocknes Kaliumacetat wurden mit 10 g 96-proz. Alkohol 9 ½ Stunden lang im Einschlussrohr auf 140—150° erhitzt. Der nachher mit gesättigter Kochsalzlösung ausgefällte Flüssigkeit wurde zweimal mit derselben Lösung gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Es wurde ein Rohprodukt (Gew. 10,5 g) erhalten, von dem 4,2 g schon im Wasserbade bei 40—83°, 4,0 g bei 83 bis 115° (mit stetiger Siedepunktssteigerung) sowie 1,4 g bei 125—135° übergingen (Barom. 762 mm). Von der ersten Fraktion

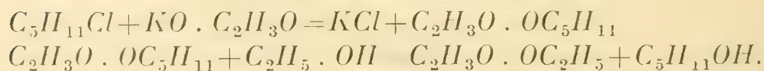
siedeten bei erneuter Destillation bei 37—39° 1,6 g, bei 39—41,5° 0,6 g und bei 41,5 bis 80° etwa 1 g.

Ein zweiter Vorversuch wurde in gleicher Weise mit 7 g desselben bei 90—93° siedenden Chlorids bei 160—180° (12 Stunden) ausgeführt. Ausbeute 6,2 g; davon gingen 2,6 g bei 37—80° (im Wasserbade), 1,4 g bei 80—110° (mit schwachem Estergeruch), sowie 1,5 g (mit kräftigem Estergeruch) bei 120—135° (Barom. 772 mm). Die erste Fraktion sott bei erneuter Destillation hauptsächlich bei 37—39°.

Drittens wurden 10 g der Isopentylchloridfraktion 96—99°, die hauptsächlich das Chlorid $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Cl}{CH_3}{>}CH.CH_2.CH_3$ enthält, mit ebensoviel Kaliumacetat und Alkohol 10 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Es wurden 10,5 g erhalten; davon destillierten bei 55—80° 1,3 g, bei 80—115° 1,6 g, bei 115—130° 2,7 g, sowie bei 130—140° 3 g, deren Hauptmenge bei 133—135° sott (Barom. 772 mm). Von der ersten Fraktion gingen bei Umfraktionieren ungefähr die Hälfte bei 37—40° über.

Versuche mit primären Isoamylchlorid aus Fuselöl.

Aus den obigen Vorversuchen war hervorgegangen, dass die bei etwa 130—140° siedenden Isopentylacetate einen deutlichen Geruch nach freien Amylalkoholen aufwiesen. Dem entsprechend war immer eine bei etwa 70—80° siedende Nebenfraktion aufgetreten, die deutlich nach Essigester roch. Die Bildung dieser beiden Produkte liess sich in der Weise leicht erklären, dass sich der als Lösungsmittel angewandte Äthylalkohol an der Reaktion derart beteiligt hatte, dass die Äthylgruppe die Isoamylgruppe in dessen Acetat verdrängt hatte und selbst mit der Essigsäure verestert worden war:



$$C_5H_{11}Cl + KO.C_2H_3O = KCl + C_2H_3O.OC_5H_{11}$$
$$C_2H_3O.OC_5H_{11} + C_2H_5.OH = C_2H_3O.OC_2H_5 + C_5H_{11}OH.$$

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde ein Isoamylchlorid von Siedep. 99—102°, das durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den gewöhnlichem Amylalkohol des Fuselöls dargestellt worden war, der Einwirkung von Kaliumacetat in Gegenwart von Sprit ausgesetzt. Dieses auch in dem rohen Isopentylchlorid (S. 14) vorhandene Isoamylchlorid, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, wurde aus dem Grunde für die Untersuchung als besonders geeignet erachtet, erstens, weil es nur schwierig mit dem Acetat reagiert, und folglich die für die vollständige Umsetzung des rohen Isopentylchlorids erwünschte Temperaturhöhe gleichzeitig ermittelt werden konnte, und zweitens, weil sich die beobachtete Umsetzung mit Äthylalkohol hier ohne störende Nebenreaktionen — Amylenbildung (S. 24), was übrigens nach festzustellen war — vollziehen könnte. Drittens war es meine Absicht, gleichzeitig noch die eventuelle Wirkung des Wassergehalts in dem angewandten Äthylalkohol vorläufig zu studieren.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurden folgende vier Versuche angestellt.

I. *30 g Isoamylchlorid (aus Fuselöl, s. o.)* wurden mit 54 g geschmolzenen Kaliumacetat und 30 g *95-proz. gewöhnlichem Alkohol* 12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Das mit Wasser zum Lösen der vorhandenen Salze versetzte Inhalt wurde vollständig in einen Fraktionierkolben gegossen und einer Destillation unterworfen, um event. gebildetes Amylen nicht zu verlieren. Die Temperatur der Dämpfe stieg jedoch sofort über 70°, ein Zeichen, dass kein Amylen gebildet worden war. Dadurch wurde der schon im vorhergehenden ausgesprochene Vermutung (S. 27) über das Ausblieben der Amylenbildung bestätigt. Der etwas abgekühlte Inhalt wurde in einen Scheidetrichter gegossen, die obere Schicht absepariert und die wässrige Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Kochsalz dreimal ausgeäthert. Das Ätherextrakt und die obere Schicht wurden vereinigt und mit wasserfreier Pottasche getrocknet, der Äther auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Dephlegmators abgetrieben und der Rückstand in einem Ölbad

mittels eines kurzeren Siederohrs mit folgendem Resultate fraktioniert:

1) 70—100° 23,5 g
2) 100—120° einige Tropfen.
3) 120—137° 25,0 g.

Die erste Fraktion wurde mit einer konz. Calciumchloridlösung tüchtig durchgeschüttelt, nachher mit einer frischen Portion derselben Lösung über Nacht sowie zur vollständigen Entfernung des Alkohols nach 24 Stunden mit festem Calciumchlorid stehen gelassen. Bei der Destillation wurden nachher 7 g bei 70—80° siedenden Essigesters gewonnen; Nachlauf (chlorhaltig) 0,6 g. — Von der Fraktion 3) der ersten Destillation wurden 2,0026 g zur Esterbestimmung mit 20 ccm $n/2$-Kalilösung mehrere Stunden gekocht. Dabei wurden 13,1 ccm der Lösung, entsprechend 0,72693 g Ester, verbraucht, von dem also in der ganzen Fraktion 9,075 g vorhanden waren. Das Resultat des Versuches war somit:

1) Siedep.	70—80°	7	g	(hauptsächlich Essigester)		
2) »	80—85°	0,6	»	(Äthylalkohol + Isoamylchlorid)		
3) »	120—137°	9,1	»	Amylester, entsprechend	7,5 g	Isoamylchlorid
4) »	» »	15,9	»	Amylalkohol, »	19,2 »	»
		32,6 g			26,7 g	

Von ursprünglichen 30 g Isoamylchlorid waren also 26,7 oder 90 % wiedergefunden worden. Wegen des aus dem zugesetzten Kaliumacetat bezw. Äthylalkohol gebildeten Essigesters, der seinerseits ein technisch wertvolles (der Preis beträgt etwa das doppelte von steuerfreiem Spiritus) Material bildet, so übersteigt die Gesammtmenge der erhaltenen Produkte der des angewandten Ausgangsmaterials.

Will man aus dem in der ursprünglichen Fraktion 3) vorhandenen Gemenge von Amylalkohol und seinem Acetat, welche in 63,6 bezw. 36,4 % zugegen sind und von denen beide zur Zeit sehr wertvolle und in beliebigen Mengen technisch verwertbare Produkte bilden, entweder den Alkohol oder den Ester einheitlich haben, so hat man im ersten Falle mit Natronlauge bezw. Kalk zu verseifen, im zweiten

mit Eisessig und einer geringen Menge von Schwefelsäure kurze Zeit zu ervärmen, waschen und trocknen, um eine ganz quantitative Ausbeute zu gewinnen.

II. *30 g Isoamylchlorid aus Fuselöl* wurden wie im Versuch I. mit 54 g geschmolzenem Kaliumacetat und 30 g *80-proz. Äthylalkohol* 12 Stunden lang *auf 200°* erhitzt. Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

1) 70—100° 15 g
2) 100—120° 0,5 »
3) 120—137° 24,3 » (Hauptmenge bei 125—133°)

Fraktion 1) wurde wieder mit konz. $CaCl_2$-Lösung behandelt und das erhaltene Produkt (6 g) destilliert: Es gingen 4 g bei 70—80° (Essigester), und 1,3 g bei 80—100° (Amylchlorid) über. Von der Fraktion wurden 2,048 g wie im Versuch I zu einer Esterbestimmung angewandt und mit 46,6 ccm $n/2$-Kalilösung verseift. 14,3 ccm der Lösung wurden verbraucht, 0,7935 g Ester in der ganzen Fraktion 3) entsprechend. Im ganzen waren folgendes Resultat erhalten worden:

4 g	vom Siedep.	70—80°	(hauptsächlich Essigester)	
1,3 »	» »	80—100°	» unverändertes Chlorid)	1,3 g
9,4 »	» »	120—137°	Amylacetat, entspricht urspr. Chlorid	7,7 »
14,9 »	» »	120—137°	Amylalkohol	18,0 »
29,6 g			Summe	27,0 g

(entspricht 90% des Ausgangsmaterials)

III. *30 g Isoamylchlorid* aus Fuselöl, Alkohol (80 proz.) und Kaliumacetat 6 Stunden bei 160°, sonst wie beim Versuch II. Das Rohprodukt wurde destilliert:

1) 70—100° 29,6 g
2) 100—120° 1,4 »
3) 120—142° 27,0 » (die Hauptmenge bei 135—142°).

Fraktion 1) wurde wie früher gereinigt. Von der erhaltenen Menge (5 g) destillierten 1,7 g bei 70—80°, 3,2 g bei 85—100°. Aus der Fraktion wurden 2,0936 g mit 70 ccm $n/2$ KOH erhitzt,

wobei 27,6 ccm verbraucht wurden, 1,526 g Ester oder 19,6 g in der ganzen Fraktion entsprechend. Das Endresultat des Versuchs stellte sich also folgendermassen dar:

1,7 g vom Siedep.	70— 80°	(Essigester)	
3,2 » » »	85—100°	(unzersetztes Chlorid)	3,2 g
19,6 » » »	135—142°	(Amylacetat), entspr.	16,2 » Amylchlrd.
7,4 » » »	135—142°	(Amylalkohol) »	8,9 » »
Zusammen 31,9 g		Zusammen	28,3 g Amylchlrd.
			(94,3% des Ausgangsmaterials).

IV. *30 g Isoamylchlorid aus Fuselöl* wurden mit 95-proz. Äthylalkohol und Kaliumacetat (in der früheren Gewichtsmengen) 9 Stunden lang auf 150° erhitzt und das Produkt wie früher behandelt. Die Destillation ergab:

1) 70—100° 30 g
2) 100—120° ein Paar Tropfen
3) 120—142° (hauptsächlich bei 125—139°).

Die Fraktion 1) wurde wie früher behandelt. Von dem erhaltenen Rückstand der Fraktion (14,0 g) siedeten bei 70—80° 2,2 g, bei 80—105° 10,8 g, bei 105—120° 1,0 g. 2,1284 g aus der Fraktion 3) wurden mit 50 ccm $n/2$ KOH gekocht. 22,9 ccm wurden verbraucht, was also 1,2577 g bezw. 13 g Ester in der ganzen Fraktion entspricht. Das totale Resultat war demnach folgendes:

2,2 g vom Siedep.	70—80°	
9,8 » » »	80—105°	(Hauptmenge bei 95—102°) Amylchlorid 9,8 g
1,0 » » »	105—120°	(Gemisch vom Chlorid und Ester)
13,0 » » »	120—142°	Amylacetat, entsprechend Amylchlorid 10,7 g
9,0 » » »	120—142°	Amylalkohol entsprechend Amylchlorid 10,8 g
Zusammen 35,0 g		Zusammen 31,3 g Amylchlrd.
		(101% des Ausgangsmaterials).

Die recht interessanten Ergebnisse obiger Versuche lassen sich in folgender Weise formulieren:

I. Das Isoamylchlorid aus Fuselöl, welches aus viel $(CH_3)_2CH . CH_2 . CH_2Cl$ und wenig $\frac{CH_2Cl}{CH_3}>CH . CH_2 . CH_3$, also aus den beiden am schwierigsten zerlegbaren Isopentylchloriden besteht, geht bei der Einwirkung von Alkohol (95 %) und überschüssigem Kaliumacetat durch Erhitzen auf 200° während 12 Stunden praktisch vollständig in Amylacetat bezw. Amylalkohol über, und zwar so, dass etwa die doppelte Menge von Amylalkohol durch eine sekundäre Verdrängung der Amylgruppe gegen die Äthylgruppe des Alkohols entsteht. Eine gewisse Menge Essigester wird dabei gleichzeitig gebildet.

II. Eine Steigerung des *Wassergehalts im Alkohol* von 5 % auf 15 % vermindert etwas die Vervollständigung der Hauptfraktion (den Angriff auf das Chlorid). Das Verhältnis zwischen Amylacetat und Amylalkohol bleibt fast unverändert. Die Essigesterbildung wird doch etwas vermindert, weshalb ein Teil des Wassers zur Verseifung des ursprünglichen Amylacetats verbraucht wird.

III. Die *Erniedrigung der Temperatur* und Verminderung der Zeit der Einwirkung (unter Beibehaltung der Konzentration des Alkohols) bewirkt eine kleinere Verminderung des Totalumsatzes (der Zerlegung des Isoamylchlorids). Als die weitaus grösste Hauptmenge tritt jetzt das Isoamylacetat auf, dessen Menge zu der des Alkohols etwa wie 3 : 1 steht. Dem entsprechend tritt viel weniger Essigester auf.

IV. Bei *der Steigerung der Konzentration des Äthylalkohols* auf 95 % unter Beibehaltung der niedrigeren Temperatur (150°) und Verlängerung der Dauer der Reaktion von 6 auf 9 Stunden, bleibt eine erheblich grössere Chloridmenge unzersetzt, die Essigestermenge wird vermindert, und der Isoamylestermenge hält sich im Verhältnis zum Alkoholmenge grösser.

In der weiteren Untersuchung wurden die obigen Versuche, wegen der praktischen Wichtigkeit der darin beschriebenen Umsetzung, systematisch wiederholt und ergänzt, und zwar wieder unter Anwendung des Fuselölamylchlorids (Kahlbaum'sches Präparat), das die beiden am schwierigsten zersetzbaren *primären Isopentylchloride* enthält. In den ausgeführten Versuchen, 27 an der Zahl, wurde sowohl Kalium- wie Natriumacetat (geschmolzenes) als chlorabspaltendes Agenz, unter Variation sowohl der Temperatur wie der Versuchsdauer und des Wassergehalts in dem gebrauchten Äthylalkohol angewandt. Jedesmal kamen gleiche Gewichtsmengen Chlorid und Äthylalkohol sowie vom Kalium- bezw. Natriumacetat die doppelte theoretisch nötige Menge zur Verwendung. Die Versuche wurden in kurzen Einschlussröhren ausgeführt, die man im Bombenofen erhitzte, mit Ausnahme der bei 140° angestellten Versuche, bei denen die Röhre, um konstantere Temperatur zu erhalten, in geschmolzenem Paraffin erhitzt wurden. Nach dem Öffnen wurde der Inhalt auf 100 oder 200 ccm mit Wasser verdünnt. Vom Versuch 5 an wurde nachher die Esterschicht abpipettiert und mit Wasser ergänzt, so dass der Volumen 100 bezw. 200 ccm betrug. Der Ester wurde in den meisten Fällen destilliert (wenn ein event. Chlorgehalt in demselben wahrscheinlich erschien) und das Destillat mit der oxydierten Kupferspirale qualitativ auf Chlor geprüft. Um die Vollständigkeit der Amylen- bezw. Esterbildung zu bestimmen, wurde in den Proben die das Kalium- bezw. Natriumchlorid enthaltende wässrige Lösung, nachdem sie mit Natriumbikarbonat neutralisiert worden war, mit $n/10$ $AgNO_3$-Lösung und Kaliumchromat als Indikator titriert.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle (S. 35) vorhanden:

K-oder *Na*-acetat	N:o	Chlorid in g.	Acetat in g.	Temperatur	Stunden	Prozente *Cl* abgespalten	Der Inhalt der Röhre verd. auf ccm	Zum Titrieren angewandt ccm	$n/10\ AgNO_3$ verbraucht	Vol-% des Alkohols	Bemerkungen
K-ac.	1	2 g	3,6	200°	24	97,41	200	20	18,3	95%	
„	2	„	„	„	„	96,88	„	„	18,2	90 „	
„	3	„	„	„	„	96,23	202	„	17,9	85 „	
„	4	„	„	„	„	96,35	200	„	18,1	80 „	
„	5	3 g	5,4	„	12	100,43	100	„	56,6	95 „	Chlorfreier Ester.
„	6	„	„	„	„	96,70	„	10	27,25	90 „	„ „
„	7	„	„	„	„	96,24	„	„	27,1	85 „	„ „
„	8	„	„	„	„	96,52	„	20	54,4	80 „	„ „
„	9	„	„	„	6	95,64	„	„	53,9	95 „	„ „
„	10	„	„	„	„	96,35	„	10	27,15	90 „	„ „
„	11	„	„	„	„	96,35	„	„	27,15	85 „	„ „
„	12	„	„	„	„	95,64	„	„	26,95	80 „	„ „
„	13	„	„	„	3	95,64	„	„	26,95	95 „	Sehr schwache Chlorreaktion.
„	14	„	„	„	„	92,70	„	„	26,1	80 „	Ester deutlich chlorhaltig.
Na-ac.	15	„	4,6	„	„	88,44	„	„	24,9	95 „	Kräftige Chlorreaktion.
K-ac.	16	„	5,4	180—185°	6	96,25	„	„	27,1	95 „	Ester chlorfei.
„	17	„	„	„	„	95,54	„	„	26,9	80 „	„ „
„	18	„	„	180°	3	95,18	„	„	26,8	95 „	„ „
„	19	„	„	„	„	94,12	„	„	26,5	90 „	„ chlorhaltig.
„	20	„	„	160°	6	96,08	„	„	27,05	95 „	„ chlorfrei.
„	21	„	„	„	3	95,18	„	„	26,8	95 „	Sehr schwache Chlorreaktion.
„	22	„	„	140°	6	92,34	„	„	26,0	95 „	Deutliche Chlorreaktion.
„	23	„	„	„	3	83,47	„	„	23,5	95 „	Kräftige „
Na-ac.	24	„	4,6	180°	10	82,40	„	„	23,2	95 „	
„	25	„	„	„	6	60,38	„	„	17,0	95 „	
„	26	„	„	„	3	52,57	„	„	14,8	95 „	
K-ac.	27	„	5,9	140°	10	77,78	„	„	21,9	95 „	

Die Tabelle lässt erkennen, dass die Entchlorung unter Anwendung von *Kaliumacetat* leichter stattfindet als die mit Natriumacetat. *Die Temperatur* kann bis auf 160° erniedrigt werden, wenn Kaliumacetat benutzt wird und der

Alkohol 95-prozentig ist. Je mehr letzterer *wasserhaltig wird* (ausprobiert bis 80-proz. Sprit), desto schwieriger findet die Chlorabspaltung statt. Die Zeit kann bis auf 3 Stunden verkürzt werden, wenn der Alkohol 95-proz. ist und Kaliumacetat zur Anwendung kommt. Der Versuch 21 zeigt die geeignetesten Verhältnisse, die in der Versuchsreihe vorgekommen waren.

Es ist zu bemerken, dass die obigen Versuche nur in kleinem Masstab ausgeführt worden sind. Als unter allen Umständen für die Praxis massgebend sind sie nicht zu betrachten. Wahrscheinlich wird man im Grossen, wenn man unter Umrühren arbeitet, mit Natriumacetat wenigstens ebenso gute Resultate wie mit Kaliumacetat, und mit letzterem noch bessere Resultate bezüglich der Temperaturverhältnisse, des Wassergehalts des Alkohols usw. gewinnen, als wie in den obigen Beispielen.

Da die älteren Versuche von Schorlemmer, Mabery und Hudson nur sehr schlechte Ausbeuten an den aus den Monochlorparaffinen erhältlichen Acetaten bezw. Alkoholen geliefert haben, so haben die recht mühsame obige Arbeit jedoch ihre Aufgabe gehabt. Es ist nunmehr möglich, völlig quantitative Ausbeuten anzustreben.

II. Feuchte Chlorierung des Isopentans.

Beim Arbeiten mit trocknem Chlor machten sich, besonders bei den vorliegenden, ziemlich niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, verschiedene Schwierigkeiten bemerkbar. Erstens und vor Allem der beträchtliche Substanzverlust. Trotz guter Kühlung mit Eis-Kochsalz reisst der massenhaft gebildete Chlorwasserstoff bedeutende Mengen der zu chlorierenden Kohlenwasserstoffe mit, besonders da man gleichzeitig letztere zur Beschleunigung der Chlorierung erhitzen muss. Zweitens geht auch etwas Chlor verloren, obwohl dieser Verlust weniger schwerwiegend ist. Es wurde daher zum *Chlorieren in Gegenwart von Wasser* geschritten. Der Hauptzweck war, den entstandenen Chlorwasserstoff in

das unterlagernde Wasser aufzulösen. Zunächst wurde folgender Vorversuch mit einem bei 29,5—31° siedendem Isopentan ausgeführt.

Der erste Versuch war in der Weise angeordnet, dass das aus $KMnO_4$ und konz. Salzsäure entwickelte und mittels Wasser und konz. Schwefelsäure gereinigte Chlor durch zwei cylindrische, in Verbindung mit einander stehende Waschflaschen aus Glas mit eingeschliffenem Propfen geleitet wurde. In der ersten Flasche war die Kohlenwasserstoffschicht (25 g) mit etwa ebensoviel Wasser unterlagert, worin das Einleitungsrohr einmündete, in der zweiten, die mit einem mittels Eis und Kochsalz abgekühlten, aufrecht stehenden Schlangenkühler verbunden war, befand sich nur eine Kohlenwasserstoffschicht (15 g). Das Gas wurde von dem Kohlenwasserstoff der beiden Flaschen vollständig absorbiert und dabei mehr oder weniger gelbgrün gefärbt. Nach 2 Stunden hatte die erste Flasche um 1,12 g zugenommen, die zwei um 2,8 g abgenommen. Am folgenden Tage wurde die Chlorierung etwa 3 1/2 Stunden fortgesetzt, wobei der Inhalt der ersten Flasche um 7 g, der des zweiten um 11 g zunahm. Der Inhalt beider wurde zusammengegossen, die untere salzsaure Lösung absepariert, die nicht wässrige Schicht mit Soda und Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Beim Destillieren mit Perlenaufsatz wurden bis 50° 30 g aufgenommen, während 32 g Chloride zurückblieben. Diese verteilten sich in folgender Weise: bei 80—87° einige Tropfen, 1) bei 87—90° 1,6 g, 2) 90—100° 10 g, 3) 100—110° 12,5 g; der bei 110° verbleibende Rückstand wog 7,3 g. Es gingen also 19 g (etwa 60 %) oberhalb 100° über; mehr als die Hälfte des Rohchlorids bestand somit aus Di- bezw. Polychloriden. Bei weiterer Destillation des Rückstandes wurden *folgende höhere Fraktionen* erhalten: 4) 110—120° 1,93 g, 5) 120—130° 1,15 g, 6) 130—140° 1,05 g, 7) 140—150° 1,38 g, 8) 150—160° 1,90 g, Rückstand 1,63 g.

Von den vielen später ausgeführten Versuchen sei noch folgender erwähnt. In 330 g Isopentan, welche Menge auf drei mit einander verbundenen Woulff'schen Flaschen verteilt und mit Wasser unterschichtet war, wurde in die

Wasserschichten Chlor eingeleitet, das mittels 220 g Kaliumpermanganats entwickelt worden war. Der Chlorstrom ging erst in die eine Richtung durch die Flaschen 1, 2, und 3 und nachdem die Hälfte des Permanganats verbraucht worden, durch die Flaschen in der entgegengesetzten Reihenfolge 3, 2 und 1. Die letzte Flasche war immer mit einem vermittels Eis und Kochsalz gekühlten und aufwärts gerichteten Schlangenkühler verbunden. Die vereinigten oberen Schichten der drei Flaschen wurden nach dem Waschen und Trocknen destilliert. Nach Abdestillieren der unveränderten Kohlenwasserstoffe verteilte sich der Rückstand in folgender Weise:

	bis	105°	108,5 g:		von	105—160°	40 g:	
1)	Siedep.	90—93°	8,5 »	5)	Siedep.	105—130°	1,2 »	
2)	»	93—96°	57,0 »	6)	»	130—140°	5,5 »	$(d\frac{15}{15}=1{,}0055)$
3)	»	96—99°	37,0 »	7)	»	140—150°	8,0 »	$(d\frac{15}{15}=1{,}054)$
4)	»	99—105°	6,0 »	8)	»	150—160°	8,5 »	
						Über 160°	11,7 »	

Hieraus ergiebt sich, dass *bei der feuchten Chlorierung von Isopentan*, erstens *kein tertiäres Isopentylchlorid*, $(CH_3)_2 CCl . CH_2 . CH_3$, *vorhanden ist*, zweitens, dass ferner das sekundäre Chlorid, $(CH_3)_2CH . CH(OH) . CH_3$, in relativ kleiner Menge entsteht, und drittens, dass auch hier die beiden übrigen primären Chloride, $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2Cl$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Cl}{CH_3}\!>CH . CH_2 . CH_3$, reichlich auftreten (wegen der Siedepunkte vergl. S. 15). Von den Dichloriden, welche hauptsächlich bei 130—150° übergehen, sind wahrscheinlich mehrere gebildet worden. Aber auch Trichloride scheinen vorhanden zu sein. Es ist natürlich, dass eine relativ intensivere Chlorierung in Gegenwart von Wasser, wobei man das Chlor *in die Flüssigkeit* einleitet, stattfinden muss, als wenn das Chlor auf die Dämpfe des siedenden Kohlenwasserstoffs einwirkt. Im ersten Falle wurden nämlich die schon gebildeten Monochloride gleichzeitig mit dem unchlorierten Kohlenwasserstoff weiter chloriert, während die gleiche Substitution im zweiten Falle viel langsamer und nur viel unvollständiger stattfindet.

1. Feuchte Chlorierung rohen Petroläthers.

Besonders von technischen Gesichtspunkten ausgehend schien es wichtig zu erfahren, wie sich ein komplizierteres Gemenge niedriger siedenden Paraffinkohlenwasserstoffe bei der Chlorierung verhält. Zum Objekt wurde ein als Lösungsmittel angewandter gewöhnlicher Petroläther gewählt, von der Dichte $d\,^{15}_{15} = 0{,}6583$. Um Aufschluss über die Zusammensetzung zu gewinnen, wurden 10,5 kg desselben viermal unter Anwendung eines 1,2 m langen Fagerlind'schen, mit Glasperlen beschichten Destillationsrohres (die Perlenschicht war 0,78 m hoch) fraktioniert destilliert. Um die relativen Mengen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe sowie die Effektivität der erzielten Trennung hervortreten zu lassen, sei hier das Resultat des *vierten* Fraktionierganges vollständig mitgeteilt:

Siedep.	9—15°	Gewicht	200 g [1]	(Siedepunktskonstanz etwa 10°)
»	15—20°	»	180 »	
»	20—25°	»	10 »	
»	25—28°	»	35 »	
»	28—30°	»	1,255 »	(Konstanz 29°; Isopentan)
»	30—33°	»	290 »	
»	33—35,5°	»	405 »	
»	35,5—40°	»	1,275 »	(Konstanz 36,5°; *n*-Pentan)
»	40—45°	»	17 »	
»	45—50°	»	150 »	
»	50—55°	»	177 »	
»	55—60°	»	901 »	(Konstanz 58°; Diisopropyl)
»	60—65°	»	602 »	(Konstanz 62°; Dimethylpropylmethan [2])?
»	65—68°	»	410 »	} grösstenteils *n*-Hexan?
	Rückstand	»	525 »	
			6,432 g	

Man sieht, dass der Effekt des Fraktionierens besonders in den niederen Fraktionen eine vorzügliche gewesen ist. In diesem Material kommen die beiden Pentane in recht

[1]) Bestand grösstenteils aus Isobutan (vergl. unten Kap. IV.).

[2]) Von der Formel $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$; Methyldiäthylmethan $CH_3 . CH(CH_2 . CH_3)_2$ (Siedep. 64°), könnte event. auch vorhanden sein.

bedeutlichen, etwa gleich grossen Mengen, darnach Diisopropyl bezw. *n*-Hexan vor.

Mit dem ursprünglichen Petroläther wurden nun vergleichende Chlorierungsversuche sowohl nach Schorlemmer (Einleiten von Chlor in die Dämpfe), wie in Gegenwart von Wasser ausgeführt. Andererseits wurde in zwei weiteren Versuchen das Wasser durch verd. bezw. starke Salzsäure ersetzt.

1) Für den Versuch nach Schorlemmer (*trockne Chlorierung* unter Erwärmen) wurden 100 g des rohen Petroläthers ($d\,^{15}_{15}=0{,}6583$), in dessen Dämpfe das mittels 45 g $KMnO_4$ entwickelte Chlor eingeleitet wurde, bearbeitet. Erhalten wurden 101 g chloriertes Rohprodukt von $d\,^{15}_{15}=0{,}7992$, woraus hervorgeht, dass der durch die entwickelten Gasen hervorgerufene Verlust ganz erheblich ist. Das mit Sodalösung und Wasser gewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete Produkt (96 g) wurde unter Anwendung eine kurzen, mit Glasperlen gefüllten Kolonne destilliert. Zunächst gingen unchlorierte Kohlenwasserstoffe vom Siedep. 20—70° über. Das rückständige, über 70° siedende Chlorid wog 61 g und zeigte $d\,^{15}_{15}=0{,}8874$. Mit einem kleinen Dephlegmator destilliert, wurde es auf folgende Fraktionen zerteilt: 1) Siedep. 70—110° (hauptsächlich Pentanchloride 40 g =46 % auf ursprüngliches Rohmaterial gerechnet); 2) Siedep. 110—130° (hauptsächlich Hexanmonochloride) 8 g; Siedep. oberhalb 130° 13 g.

2) Dann wurden 100 g des Petroläthers, der sich über verdünnter Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure und 5 Vol. Wasser), befand, bei 15—20° chloriert. Die Kohlenwasserstoffschicht wurde zunächst vom absorbierten Chlor grünlich gefärbt, wogegen die wässrige Schicht farblos erschien. Nach etwa ½ Stunde verschwand auf einmal die Farbe aus dem Kohlenwasserstoff, der trübe wurde und mit neuem Chlor leicht reagierte; in der unteren Schicht trat jetzt eine schwach

gelbe Farbe auf. Die Einwirkung wurde fortgesetzt, bis die obere Flüssigkeit, die auf zwei Flaschen mit zugehöriger verd. Salzsäure verteilt worden war und deren Dichte mit kleinen Aräometern gemessen wurde, das spec. Gewicht $d\,^{15}_{15}=0{,}79$ zeigte. Dann wurde die Operation, wozu man etwa 45 g $KMnO_4$ verbrauchte, beendigt, die wässrige Schicht wurde absepariert, die obere mit Soda und Wasser gewaschen und getrocknet ($d\,^{15}_{15}=0{,}8192$). Die unangegriffenen Kohlenwasserstoffe wurden wie früher zwischen 18 und 70° abdestilliert. Das rückständige rohe Chlorid zeigte $d\,^{15}_{15}=0{,}9207$. Es wog 72 g und lieferte folgende Fraktionen: 1) 70—110° 39 g, hauptsächlich Pentanchloride (39 % vom Ausgangsmaterial); 2) 110—130° 8 g; Rückstand 22 g.

3) Weitere 100 g des Petroläthers wurden über konz. Salzsäure auf 2 Flaschen verteilt und sonst wie früher chloriert bezw. gereinigt. Auch hier verging etwa ½ Stunde bevor sich die vom Chlor grüne Kohlenwasserstoffschicht entfärbte. 45 g $KMnO_4$ waren für die Chlorentwickelung abgewogen, doch wurde nicht alles verbraucht, bevor das spec. Gewicht in der Flüssigkeit $d\,^{15}_{15}$ 0,8 erreichte. Rohprodukt 115 g, Gewicht nach Waschen und Trocknen 110 g ($d\,^{15}_{15}=0{,}7992$). Der Vorlauf 29—70° wog 40 g, das rückständige Rohchlorid 68 g und zeigte $d\,^{15}_{15}=0{,}9092$. Es destillierten 34 g (34 % des Ausgangsmaterials) bei 70—110° (Pentanchloride), 13,5 g bei 110—130° (Hexanchloride) und 19,5 g blieben als Rückstand über 130°.

4) Beim vierten Versuch wurde reines Wasser als unterlagernde Schicht angewandt. Die Abfärbung war gut, die Kohlenwasserstoffschicht hielt sich auch hier trübe. Es wurden etwa 40 g $KMnO_4$ für die Chlorbildung verbraucht. Das Rohprodukt wog 110 g; $d\,^{15}_{15}=0{,}7916$. Nach dem Waschen und Trocknen war die Dichte $d\,^{15}_{15}=0{,}7950$. Das über 70° zurückbleibende Rohchlorid wog 61 g ($d\,^{15}_{15}=0{,}9122$) und lieferte die Fraktionen: 1) 28 g vom Siedep. 70—110° (Pentanchloride, 28 % vom Ausgangsmaterial); 2) 13 g vom Siedep. 110—130° (Hexanchloride); 17 g Rückstand.

Die beste Ausbeute (46 %) an Monochlorpentanen entsteht somit beim trocknen Chlorieren. Unter Anwendung

von Salzsäure, verdünntere und stärkere, sowie von Wasser sinkt ihre Menge auf 39 %, 34 % bezw. 28 %. Dass die letztere Menge zufällig etwas niedrig ausgefallen war, zeigten die Ergebnisse des folgenden etwas grösseren Versuchs mit 1 kg desselben Petroläthers, wobei Wasser ebenfalls als untere Schicht angewandt wurde.

Dabei wurden erhalten die Fraktionen: 20—80° 328 g; 80—110° vom $d^{15}_{15}=0{,}8633$ 360 g; oberhalb 110° 275 g. Hierbei stellten also die beiden ersten Fraktionen 38,8 % dar, und sie waren also relativ grösser als im Versuch 4).

Als allgemeines Ergebnis der feuchten Chlorierung ist das schon erwähnte *Ausbleiben des tertiären Isopentylchlorids* $(CH_3)_2CCl \, . \, CH_2 \, . \, CH_3$ zu verzeichnen. Diese Eigentümlichkeit beruht wohl darauf, dass dieses Chlorid, wie andere ähnlich konstituierte (wie Trimethylmethylchlorid, $(CH_3)_3C.Cl$, Triphenylmethylchlorid, $(C_6H_5)_3C \, . \, Cl$) *in Salzsäure löslich sind* und folglich hier in der stark sauren unteren Schicht aufgelöst bleibt. Aus demselben Grunde fällt auch die Ausbeute beim feuchten Chlorieren nicht theoretisch aus, weil sich ein Teil des angewandten Kohlenwasserstoffs in dieser Weise in der wässrigen Lösung geht.

2. Vergleichende Chlorierung von Isopentan und *n*-Pentan.

Um festzustellen, ob man beim Chlorieren von Isopentan und Normalpentan ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Einwirkung bemerken konnte, wurden gleich grosse über Wasser befindliche Proben (70 g) der beiden Isomeren (Siedep. des Isopentans 28—31° mit $d^{15}_{15}=0{,}6274$, des Pentans 35—36,5°; $d^{15}_{15}=0{,}6311$) bei derselben Temperatur gleichzeitig und unter Anwendung der gleichen Beleuchtung chloriert. Es wurde so viel Chlor eingeleitet, wie die betreffenden Kohlenwasserstoffe abfärben konnten. Nach beendigter Reaktion wurde unmittelbar mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und mit einem kleinen Aufsatz destilliert.

Die gemischten, zwischen 80—105° siedenden Monochloride wurden 10 Stunden lang mit dem gleichen Volumen 95-proz. Alkohol und der doppelten theoretischen Kaliumacetatmenge erhitzt. Aus 30 g wurden dabei folgende Fraktionen erhalten: bei 35—50° (hauptsächlich bei 36—40°) 9,4 g Amylen (iso- und normal-); 65—80° 5,1 g (hauptsächlich Äthylacetat); 80—100° 4,0 g (schwach chlorhaltige Flüssigkeit mit Estergeruch); 100—120° 2,0 g (stark chlorhaltig); 120—140° 14,4 g. Diese letzte Fraktion wurde auf den Estergehalt wie früher untersucht und enthielt 9,1 g Ester und 5,3 g Alkohol. 1,416 g der Fraktion verbrauchten nämlich 16,2 ccm $n/2$-Kalilauge, entsprechend 0,88974 g Ester, oder 9,0765 g in der ganzen Fraktion.

9,4 g	Amylen	entsprechen	14,3 g	Pentylchlorid
5,3 »	Alkohol	»	6,4 »	»
9,1 »	Ester	»	7,5 »	»
	Zurückgewonnen	etwa	2,0 »	»
		Zusammen	30,2 g	Pentylchlorid

Wie zu erwarten, war Normalpentan schwerer chlorierbar wie Isopentan. Ob die Einwirkung bei unvollständiger Chlorierung eines Gemisches beider Kohlenwasserstoffe zunächst einseitig verläuft, so dass erst das Isopentan angegriffen würde, bleibt unentschieden. Eine eingehende Untersuchung war schwierig auszuführen, da die Siedepunkte gewisser Pentyl- und Isopentylchloride zusammenfallen.

D. Amylene und Acetate aus den Monochloriden, $C_5H_{11}Cl$.

a. Aus den Isopentylchloriden.

Die hier zu beschreibenden Versuche ergänzen die früheren (S. 29 bis 36), bei denen nur ein Isopentylchlorid aus Fuselöl angewandt worden war. Zu denselben wurde zunächst ein zweimal umfraktioniertes Präparat von rohem Isopentylchlorid angewandt (vergl. S. 39), welches bei der feuchten Chlorierung des Isopentans aus Petroleum erhalten

worden war. Es zeigte den Siedepunkt 80—105° und die Dichte $d\,^{15}_{15}$=0,8767. Die Kontrollanalyse ergab:

0,1468 g Substanz gaben 0,1962 g $AgCl$, entsprechend 33,04% Cl (berechnet für $C_5H_{11}Cl$ 33,29%).

Die Versuche wurden wie diejenigen zu der obigen Tabelle (S. 35) gehörigen ausgeführt, worauf wir hinweisen. Die Resultate waren kurz die folgenden:

1) Beim 2—3-stündigem Erhitzen mit der gleichen Menge 95-proz. Alkohol und die zweifache Kaliumacetatmenge auf 205° betrug die Chlorabspaltung 98,56 % (auf 10 ccm wässriger Lösung wurden 27,75 ccm $n/10$-$AgNO_3$-Lösung verbraucht; der Ester zeigte schwache Chlorreaktion.

2) Die Temperatur 190°, sonst wie im 1): Chlor-Abspaltung 98,56 %; von 10 ccm der wässrigen Lösung wurden 27,75 ccm $n/10$ Silberlösung verbraucht.

3) Temperatur 160°: Cl-Abspaltung 100,16 %; verbraucht auf 10 ccm 28,2 ccm Silberlösung.

4) Temperatur 140°: Chlorabspaltung 76,69 %; verbraucht auf 10 ccm 21,1 ccm Silberlösung. Der Ester war stark chlorhaltig.

Hieraus ist ersichtlich, dass sich das aus Isopentan erhaltene Monochloridgemenge in völlig gleicher Weise verhält, wie das oben (S. 29 bis 36) untersuchte Isopentylchlorid aus Fuselöl. Die mit letzterem nach ausführlicher Untersuchung erhaltenen Resultate lassen sich also ohne weiteres auch auf das vorliegende Chloridgemenge beziehen; dies war auch zu erwarten, da das früher untersuchte Chlorid aus dem Fuselöl, wie mehrmals erwähnt, aus den beiden am schwierigsten entchlorbaren Chloriden des Isopentylchlorid-Gemenges besteht.

b. Amylene und Acetate aus den vom rohen Petroläther erhaltenen, bei 80—110° siedenden Monochloriden.

Die Rohfraktion (Siedep. 80—110°; $d\,^{15}_{15}$=0,8693) wurde nach zweimal fraktioniert, und die bei 80—105° siedenden

Anteile angewandt. Die folgende Analyse zeigte, dass das Chloridgemenge von einem der höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Petroläthers verunreinigt war:

0,1542 g Substanz gaben 0,1810 g *AgCl*; *Cl*=29,02; berechnet für $C_5H_{11}Cl$ 33,29 %.

Trotzdem wurden einige Entchlorungen im Bombenrohr bei 3-stündiger Reaktionsdauer mittels Kaliumacetats (der doppelten theoretischen Menge) und Alkohol (95 %), wie früher (S. 29) beschrieben, mit folgenden Resultaten ausgeführt:

1)	Temp. 190°;	Chlorabsp. 86,18 %;	24,35 ccm $n/10$ $AgNO_3$	auf 10 ccm
2)	» 195°;	» 81,69 » ;	23,0 » » »	» »
3)	» 210°;	» 90,21 » ;	25,41 » » »	» »

In 1) und 2) enthielten die Ester nur Spuren von Halogen, in 3) war der Ester halogenfrei. Die niedrigen Entchlorungsprozente sind darum nicht etwa auf eine ungenügende Chlorabspaltung, sondern wahrscheinlich auf den beigemengten Kohlenwasserstoff zurückzuführen.

c. Versuch zur Darstellung von Isoamylalkoholen mittels 2-proz. Kalilauge aus dem Isopentylchloridgemenge.

100 g rohen undestillierten Isopentanchlorids ($d\,^{15}_{15}$=0,9041) wurden 16 Stunden lang bei 60—70° mit einem aus 160 g Kali bereiteten Kalilauge dieser Stärke kräftig gerührt. Das Gefäss war mit einem nach unten gerichteten Schlangen-Kühler versehen. Das darin kondensierte Destillat (3,3 g) wurde fraktioniert und ergab die Fraktionen: 35—55° 0,7 g, 85—90° 2,7 g. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt, die obere Schicht abseparíert, wonach die Flüssigkeit nach 3-Mal mit Äther ausgeschüttelt wurde, die abseparierte Menge zugegeben und die Gesammtflüssigkeit mit Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers erhaltene Rückstand (56 g), lieferte die Fraktionen: 70—110° 46 g, 110—145° 2,8 g,

145—160° 2,5 g. Rückstand 1,5 g. Sämmtliche Fraktionen waren chlorhaltig, Amylalkoholgeruch war nicht vorhanden.

Der Versuch war also negativ ausgefallen. Doch scheint es nicht unmöglich, beim Arbeiten im Rühr-Autoklaven und besonders unter Anwendung von Kalkmilch, der nach meinen früheren Versuchen ein vorzügliches hydroxylierendes Agenz für Chlorverbindungen ist, zu positiven und vielleicht ausgiebigen Resultaten zu gelangen. Diese Versuche konnten mangels eines Rührdruckgefässes nicht ausgeführt werden.

Versuche zur Umlagerung von Isoamylchlorid.

Da man von den Isoamylenen weiss, dass sie sich mehr oder weniger leicht umlagern, und zwar das Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH \, . \, CH : CH_2$ in Trimethyläthylen, so wurde versucht, dies in der Weise herbeizuführen, dass man entweder fertiges Isoamylchlorid (aus Fuselöl) für sich (Versuch 1.) oder Amylalkohol (aus Fuselöl) mit konz. Salzsäure (Versuch 2.) auf etwa 250° im Einschlussrohr erhitzte. In der ersten wie im zweiten Falle könnte nämlich eine Dissociation in HCl bezw. H_2O und Amylen stattfinden und sich der Kohlenwasserstoff nachher umlagern bezw. sich wieder mit HCl, aber in anderer Weise, verbinden.

1) 20 g Isoamylchlorid (spec. Gew. $d\,^{15}_{15}$=0,8790), das in folgender Weise bei 779 mm destillierte: bei 95—97° 2,3 g, bei 97—100° 16,5 g, bei 100—101° 1,0 g, wurden 24 h lang auf 250—260° erhitzt. Beim Öffnen wurde schwacher Chlorwasserstoffgeruch bemerkt, weshalb die Flüssigkeit mit etwas trockner Pottasche umgeschüttelt und dann destilliert wurde. Bei 765 mm wurden folgende Fraktionen erhalten: bei 85—96° 2,7 g, bei 97—101° 11,5°. Von der niederen Fraktion ($d\,^{15}_{15}$=0,8757,) siedeten bei erneutem Destillieren bei 89—95° 1 g, bei 95—98° 1,6 g. Es fand war also nur eine unbedeutende Umlagerung statt.

2) 10 g Fuselamylalkohol wurde mit konz. Salzsäure 9 h auf 250—260° erhitzt. Das Produkt wurde wie unter 1) behandelt und zeigte nachher $d\,^{15}_{15}$=0,8747. Bei 765 mm

wurden erhalten: 1) bei 86—95° 3,5 g, bei 95—101° 5,8 g. Hier war die Umlagerung bedeutender aber jedoch nicht vollständig, weshalb keine weitere Versuche angestellt wurden.

E. Chlorierung von tertiärem Isopentylchlorid.

Als Rohmaterial für die Untersuchung, welche die Darstellung von Trimethyläthylenchlorid, $(CH_3)_2CCl.CHCl.CH_3$, oder irgend ein anderes einheitliches Isoamylendichlorid bezweckte, wurde reines tertiäres Isopentylchlorid angewandt, das bekanntlich in einheitlicher Weise aus Trimethyläthylen bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht:



$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_3+HCl=(CH_3)_2CCl.CH_2.CH_3$$

Zur Darstellung des Isopentylchlorids wurden 200 g des Kohlenwasserstoffs nach Zusatz von 5 % absolutem Äther mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Das Rohchlorid wurde mit Pottasche geschüttelt und aus dem Wasserbade fraktioniert. Erhalten wurden 275 g tertiäres Isopentylchlorid (statt 304), also in einer Ausbeute von rund 90 %.

1. 25 g mit etwas Jod versetzten Chlorids wurden mit trocknem Chlor behandelt, dessen Menge (aus der angewandten Kaliumpermanganatmenge 10 g ermittelt) etwas mehr als die erforderliche Hälfte der für 1 mol Chlor berechneten Quantität entspricht. Das mit Sodalösung und Wasser gewaschene und mit $CaCl_2$ getrocknete Produkt wurde im Ölbad destilliert. Dabei ging bis 90° unverändertes Chlorid (2,8 g) über. Der Rest (25 g) wurde unter vermindertem Druck destilliert:

Fraktion	21—25°	bei 35—33 mm	1,7 g	Unter gewöhnl. Druck ging etwa die Hälfte, bei 87—90°, der Rest bei 90—100° über.
»	25—30°	» 33—28 »	1,4 »	
»	30—40°	» 33—20 »	0,8 »	Unter gewöhnl. Druck bei 100—130°
»	40—65°	» 33—20 »	ein Paar Tropfen	
»	65—75°	» 12—10 »	3,0 g	Trichlorid
»	75—80°	» 10—8,5 »	2,0 »	

Von der Fraktion 65—75°, die mit Quecksilber zum Entfernen von Jod geschüttelt worden war, wurden 0,3120 g für die Chlorbestimmung abgewogen: erhalten $AgCl$ 0,7666 g, woraus Cl=60,75 %, während das Cl=60,60 % für $C_5H_9Cl_3$ berechnet wird. 0,2516 g von der Fraktion 75—85° gaben 0,6630 g $AgCl$; Cl=65,15 %; Theorie für $C_5H_8Cl_4$ 67,61 %.

2. Ein weiterer Versuch wurde ausgeführt mit 25 g tert. Isopentylchlorid, unter Einleiten der (von 18 g $KMnO_4$ entwickelten) für 2 Cl berechneten theoretischen Chlormenge in die auf dem Wasserbade kochenden Flüssigkeit (ohne Jod). Die Einwirkung verlief im diffusen Licht glatt in der Wärme, später wurde mit Auerlampe belichtet. Das wie oben vorbehandelte Rohprodukt (23 g) wurde im Ölbade destilliert, wobei zunächst 4,8 g bei 98—105° übergingen, später die folgenden Fraktionen unter Evakuieren:

1)	Fraktion	30—40°	bei 30 mm	7,1 g;	Siedep. bei gew. Dr. 130—140° u. Zers.
2)	»	40—50°	» 30 »	4,9 »	
3)	»	50—60°	» 30 »	0,9 »	
4)	»	60—70°	» 30 »	ein Paar Tropfen	
5)	»	70—77°	» 25 »	1,9 g;	kleiner Rest mit dunkler Farbe

Zusammen 14,8+4,8=19,6 g

Die mit der Fraktion 1) ausgeführte Halogenbestimmung ergab: 0,1668 g Substanz, 0,3322 g AgI, Cl=49,21 %. Die Fraktion enthielt noch etwas Monochlorid, da das Dichlorid 50,32 % Cl entspricht. Für das tertiär-sekundäre Dichlorid oder Trimethyläthylenchlorid, $(CH_3)_2CCl \,.\, CHCl \,.\, CH_3$, wird der Siedepunkt bei gewöhnl. Druck zu 130—135° (Kondakow), bei 130—133° (Hell und Wildermann), 137° (Brochet) angegeben.

Aus 0,1492 g der Fraktion 1) 40—50° bei 30 mm wurden 0,3086 g $AgCl$ erhalten, entsprechend 51,14 g. Die Substanz enthielt folglich eine kleine Menge Trichlorid.

3. Weitere 125 g des tert. Isopentylchlorids wurden wie unter 2) mit etwas mehr als 1 Mol Chlor (entwickelt aus 90 g $KMnO_4$) behandelt. Aus dem fast völlig farblosen, mit Pottasche getrockneten Produkt (151 g) gingen aus Ölbade

17 g bei 86—100° über. Die rückständigen 137 g lieferten unter vermindertem Druck folgende Fraktionen:

1)	28—40°	bei 55—60 mm	9,5 g	Gemenge von Mono- und Dichlorid
2)	30—39°	» 34—37	» 1,8 »	» » » » »
3)	39—45°	» 34—32	» 37,8 »	Siedep. u. gew. Dr. 130—138°; d^{15}_{15} 1,0845
4)	45—50°	» 32	» 9,7 »	Siedep. u. gew. Dr. die Hälfte bei 135—140°, die zweite Hälfte bei 140—150°
5)	50—60°	» 32	» 8,7 »	145—155° bei gew. Dr.
6)	60—67°	» 32	» Ein Paar Tropfen	
7)	67—75°	» 28	» 6,5 g	
8)	75—80°	» 28	» 1,8 »	
9)	80—85°	» 20	» 12,2 »	
10)	85—90°	» 8	» 11,2 »	
Rest c:a			1,0 »	
			100,2 g	

Brochet[1]) giebt für Dichlorisopentan den Siedep. 137° und $d^{15}_{4}=1{,}1068$, für Trichlorisopentan $(CH_3)_2 . CCl . CCl_2 . CH_3$ den Siedep. 176° an. Er hat diese Chloride durch Einwirkung von Chlor auf siedenden Amylalkohol erhalten, wobei auch Chloramylen entstand. Nach ihm soll die Chlorierung in direktem Sonnenlicht sogar beim Abkühlen der Flüssigkeit stattfinden, wobei fast ausschliesslich Dichlorid entstehen soll. Die Chlorierung des tertiären Isoamylchlorids ist nicht früher ausgeführt worden.

Wie der Versuch 3. ergiebt, kann man aus 125 g tert. Isoamylchlorid gegen 40 g Trimethyläthylenchlorid erhalten, was jedoch eine ungenügende Ausbeute darstellt, da das Produkt etwas verunreinigt ist. Als Nebenprodukt entstehen etwa 25 g Trichloride, $C_5H_9Cl_3$.

Wie wir später (S. 53 ff.) zeigen werden, ist es indes schwierig, das Trimethyläthylenchlorid durch direkte Addition von Chlor an das entsprechende Amylen zu erhalten. Als Hauptprodukt entsteht nämlich dabei ein Chloramylen.

Wenn man das oben gewonne Dichlorid *bei höherer Temperatur* (300—400°) mit Halogenwasserstoff-abspaltenden Mit-

[1]) Ann. chim. phys. [7] *10*, 384 (1897).

teln behandelt, so entsteht *Isopren*. Derselbe Kohlenwasserstoff wird in der gleichen Weise auch aus den bei der Chloreinwirkung auf Isopentan direkt gewonnen Dichlorisopentanen erhalten, und zwar sowohl aus den bei 130—140° wie aus den bei 140—150° siedenden Fraktionen gewonnen.

3. Über das gewöhnliche Isoamylen.

A. Allgemeines.

Von den drei theoretisch möglichen Kohlenwasserstoffen, die sich vom Isopentan ableiten, nämlich

1) $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH.CH{=}CH_2$; Isopropylätylen[1]) Siedep. 21°

2) $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C{=}CH.CH_3$; Trimethyläthylen[2]) Siedep. 36—38°

3) $\frac{CH_2}{CH_3}{\gg}C.CH_2.CH_3$; β-Äthylmethyläthylen[3]) Siedep. 31—32°

ist das Trimethyläthylen am leichtesten zugänglich. Alle drei kommen zwar in dem mit Zinkchlorid aus Fuselamylalkohol erhaltenen »käuflichen» Amylen vor, Trimethyläthylen jedoch in grösster Menge. Behandelt man das käufliche Amylen mit Schwefelsäure von geeigneter Konzentration, so gehen die darin vorhandenen Amylene zum grössten Teil in Dimethyläthylcarbinol, $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_3$, über, das beim Erhitzen mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure fast quantitativ in Trimethyläthylen verwandelt wird. Dieses Amylen zeigt sich auch bei höherer Temperatur als das beständigste. Balard[4]) fand schon 1844, dass wenn man den Dampf von Amylchlorid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2Cl$,

---

[1]) Eltekow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. *10*, 1904 (1877); Wischnegradsky, Ann. d. Chemie *190*, 328 (1878).

[2]) Jermolajew, Zeitschr. f. Chemie *1871*, 275; Wischnegradsky, Ann. d. Chemie, *190*, 365 (1878).

[3]) Le Bel, Bull. soc. chim. (2) *17*, 3 (1872); *18*, 166 (1872); *25*, 546 (1876); Wischnegradsky, loc. cit.

[4]) Ann. chim. phys. [3], *12*, 320 (1844).

über erhitztes Kalikalk leitet, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, der bei 39° siedet und kaum etwas Anderes als Trimethyläthylen gewesen sein dürfte. Unsere eigenen Versuche haben wie schon erwähnt ergeben, das das aus Isopentan durch Chlorieren erhaltene, bei 85—102° siedende rohe Isopentylchlorid mit *HCl*-abspaltende Mittel, bei erhöhter Temperatur in weitaus grösster Menge, z. T. ausschliesslich, Trimethyläthylen liefert. Ein derartiges Mittel stellen schon die Alkaliacetate in Gegenwart von Eisessig bezw. Alkohol bei einer Temperatur von etwa 160—200° (vergl. S. 28 u. 36) dar.

B. Bildung aus Amylalkohol auf katalytischem Wege.

Da das Trimethyläthylen, aus früher angegebenen Gründen, ein wichtiges Rohmaterial für die Isoprenbildung darstellt, so wurde der Körper etwas näher untersucht. Zunächst wurden Versuche zu seiner Darstellung aus Amylalkohol auf katalytischem Wege ausgeführt, wobei zugleich ermittelt wurde, ob sich Amylen teilweise oder vollständig in Isopren zu verwandeln geneigt war. In dieser Hinsicht wurde angewandt Aluminiumhydroxyd, das in der letzten Zeit von Sabatier, Mailhe u. A. als ein vorzüglich wirkendes wasserabspaltendes Mittel erkannt worden ist, mit katalytisch wirksamen Metallen, wie Nickel, Kupfer und Silber, in fein verteiltem Zustande impregniert, und die Dämpfe des Gährungsamylalkohols darüber geleitet.

1. Trocknes Aluminiumhydroxyd in erbsengrossen Stücken wurden in einer mit etwa 1 % Alkali versetzten konz. Lösung von *Nickelnitrat* getränkt, und die Masse im Wasserbade getrocknet. Nachher erhitzte man sie in einen Nickeltiegel, bis sich keine rote Dämpfe mehr entwickelten. Das Produkt wurde dann mehrere Stunden in einem Verbrennungsrohr auf 300—400°, unter Überleiten von mit $KMnO_4$-Lösung gewaschenem und mit Kalistückchen getrocknetem Wasserstoffgas erhitzt, bis kein Wasser mehr kondensiert wurde, ein Zeichen, dass das Nickeloxyd reduziert worden war. Der

Gasstrom wurde nunmehr eingestellt, und über die erhitzte Masse liess man Dämpfe von Amylalkohol (Siedep. 128—132°, Kahlbaum) langsam streichen. Die vom Rohr austretenden Dämpfe wurden zunächst durch einen gewöhnlichen Kühler und dann mit einem mit Eiswasser gekühlten Schlangenrohr geleitet.

Das aus 25 g Amylalkohol nach etwa 4 ½ Stunden angesammelte Produkt bestand aus zwei Schichten, von denen man das untere wässerige in einer Kältemischung gefrieren liess. Der Kohlenwasserstoff wurde abgegossen, mit $CaCl_2$ getrocknet und über Natrium rektifiziert. Es wurden 10 g Kohlenwasserstoff zwischen 33—38° (hauptsächlich zwischen 34—37° siedend) erhalten. Derselbe zeigte das spec. Gewicht $d\,^{15}_{15}=0{,}6597$, was mit dem für Trimethyläthylen übereinstimmt. Reines Isopren hat dagegen nach Harries[1]) $d\,^{18}_{4}=0{,}6815$ und ein von mir aus Limonen dargestelltes Isopren vom Siedep. 34—37° $d\,^{15}_{15}=0{,}6767$.

Die Masse im Rohre war grüngefärbt und enthielt wahrscheinlich kein metallisches Nickel.

2. Ein zweiter Versuch wurde unter Anwendung von *Kupfernitrat*, aber sonst wie in 1) ausgeführt. Die Temperatur war 400°. Aus 25 g Alkohol wurden 15 g Kohlenwasserstoff erhalten, der über Natrium rektifiziert bei 34—41°, die überwiegende Hauptmenge be 35—38°, siedete und die Dichte $d\,^{15}_{15}=0{,}6607$ zeigte.

Der Rohrinhalt bestand diesmal, ausser vom Aluminiumhydroxyd bezw.-oxyd, zum grossen Teil aus metallischen Kupfer. Dieser wurde im Verbrennungsrohre oxydiert und nachher wieder reduziert sowie zum folgendem Versuch bei 425° angewandt, der höchsten Temperatur, die in dem angewandten Luftbade erreicht werden konnte. Aus 25 g Amylalkohol entstanden 16 g Kohlenwasserstoff, der beim Rektifizieren über Natrium hauptsächlich bei 35—39° siedete; $d\,^{15}_{15}=0{,}6605$.

3. Ein dritter Versuch mit Kupfer wurde in einem Verbrennungsofen ausgeführt, wobei das Rohr aus dunklen

---

[1]) Annalen d. Chemie *383*, 167 (1911).

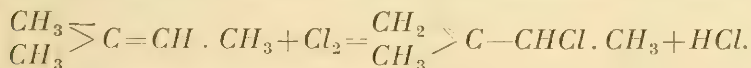
Rotglut schätzungsweise (etwa 600°) erhitzt wurde. Aus 25 g Alkohol wurden 7 g Destillat gewonnen. Über Natrium rektifiziert, war der Siedepunkt 32—42°, hauptsächlich 36—39°; $d\,^{15}_{15}=0,6612$.

4. Der letzte Versuch wurde mit Silber (aus $AgNO_3$) bei 400° ausgeführt. Aus 25 g Amylalkohol resultierten diesmal 8 g Kohlenwasserstoff, der bei 32—40° und hauptsächlich bei 35—38° siedete; $d\,^{15}_{15}=0,6597$.

Wie aus den Versuchen ersichtlich, lässt sich Amylen in der angegebenen Weise, am Besten unter Anwendung von Kupfer, leicht gewinnen. Aus dem Siedepunkt und spec. Gewicht lässt sich schliessen, dass dieses Amylen hauptsächlich aus *Trimethyläthylen* besteht.

C. Chlorierung von Trimethyläthylen.

Bei gemässigter Einwirkung von Chlor auf $\frac{CH_3}{CH_3}>C=CH\,.\,CH_3$ wäre dem Additionsgesetz gemäss das normale Additionsprodukt, $(CH_3)_2CCl\,.\,CHCl\,.\,CH_3$, zu erwarten. Die Erfahrung hat jedoch schon längst [1]) ergeben, dass die darauf zielende Reaktion schon in der Kälte nur zum Teil stattfindet, indem gleichzeitig eigentümlicher Weise 2-Methyl-3-chlor-1, 2-amylen gebildet wird, nach der Gleichung:



$$\frac{CH_3}{CH_3}>C=CH\,.\,CH_3+Cl_2=\frac{CH_2}{CH_3}>C-CHCl\,.\,CH_3+HCl.$$

Am ausführlichsten hat Kondakow diese Einwirkung beschrieben, und da die Publikation früher nur in russischer Sprache zugänglich gewesen ist [2]), teilen wir nachfolgend seine Hauptresultate etwas ausführlicher mit:

Die Chloreinwirkung fand ungefähr in theoretischer Menge entweder unter Abkühlen mit Schnee und Kochsalz oder bei etwa 20° bezw. den Siedepunkt des Amylens statt.

[1]) Bauer, Zeitschr. chem. *1866*, 380, 667. Hell und Wildermann, Ber. deutsch. chem. Ges. *24*, 216 (1891).

[2]) Журн. русск. физ.-хим. Общ. XVIII, (1885).

Im ersten Falle erhielt man, ausser niedriger siedenten Anteilen, ein Gemenge höher (bei 160—180°) übergehender Produkte. Bei 20° siedete alles unter 135°. Beim Chlorieren siedenden Amylens (38°), lag der Siedepunkt des Produktes unterhalb 110°. Die Hauptmenge wurde bei 20° dargestellt, nachdem kein Unterschied in den bei den verschiedenen Verfahren erhaltenen, niedrig siedenden Produkten nachgewiesen werden konnte. Aus 150 g der Chlorderivate erhielt K o n d a k o w ausser bei 38—84° siedendem unverändertem Kohlenwasserstoff die Fraktionen: 1) 84—90° 15 g, 2) 90—95° 67 g, 3) 95—100° 18 g, 4) 100—110° 8 g; 5) 110—133° 16 g, 6) 133—135° 6 g. Die Fraktionen 1—5 färbten energisch Brom ab, wogegen 6) keine ungesättigte Verbindung enthielt. Dem Bromverbrauch nach enthielt Fraktion 2) 64 %, 3) 67 %, 4) 60 % ungesättigter Substanz. Aus der Fraktion 2) wurde ein Körper vom Siedep. 93—95° ausfraktioniert, und ausserdem liess sich in dieser Hauptfraktion tertiäres Amylchlorid nachweisen. Durch Einwirkung von Wasser gingen 1), 2) und 3) vollständig, 4) und 5) nur teilweise in Lösung. Die Wasserlösung enthielt tertiären Amylalkohol sowie einen ungesättigten Alkohol vom Siedep. 115—117°, woraus mittels 1-proz. Schwefelsäure bei 100° Methylisopropylketon erhalten wurde. Die Fraktion 133—135° bestand aus einem Amylendichlorid. Es gelang nicht K o n d a k o w, letzteres in das Glykol überzuführen, jedoch legte er demselben die Konstitution $(CH_3)_2CCl \cdot CHCl \cdot CH_3$ bei.

1. Die Produkte: Zur Kenntnis des Chloramylens, $(CH_3)_2C{=}CHCl \cdot CH_3$.

Um die Reaktion weiter zu studieren, wurden folgende Versuche ausgeführt: 1) 50 g reines Trimethyläthylen (K a h l b a u m) vom Siedep. 37°—38° wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung gechlort, wobei aus 53 g Kaliumpermanganat eine Menge von 59 g Chlor entwickelt wurde, während der Kohlenwasserstoff Cl_2=51 g erforderte. Es wurde während der Reaktion Chlorwasserstoff reichlich entwickelt. Die Ausbeute war 79 g, und da 3 g Kohlenwasserstoff bei da Destillation

zurückgewonnen wurde, waren 76 g Chlorverbindungen entstanden; unter 753 mm wurden folgende Fraktionen erhalten: 1) 82—85° 3,9 g, 2) 85—95° 43,7 g, 3) 95—110° 2,3 g, Rückstand 21,5 g. Die Hauptfraktion 2) wurde von neuen fraktioniert, wobei folgende Anteile aufgenommen wurden: 85—87° 5,5 g, 87—90° 27,2 ($d\,^{15}_{15}$=0,8861), 90—95 7 g, 95—110° 2,2 g.

Die über 110° siedenden Rückstände der beiden Destillationen wurden bei 12 mm fraktioniert: Es gingen bei 27—30° 4 g, bei 30—35° 4,6 g, bei 35—45° 2,7 g; der Rückstand über 45° (bis 75° siedend) wog 5,2 g.

2) In 30 g Trimethyläthylen wurde nach der Angabe von Hell und Wildermann Chlor eingeleitet, bis das Produkt nur langsam Brom entfärbte. Gewichtszunahme 22 g, während für Amylchlorid 30 g berechnet wird. Unter 760 mm wurden folgende Fraktionen aufgenommen:

1) 84—87 9,7 g (hauptsächlich tert. Amylchlorid; entfärbt $KMnO_4$ nur wenig), 2) 87—95° 6 g, 3) 95—100 2 g, 4) 100—130° 0,8 g, 5) 130—140° 1 g, 6) 140—150° 4 g, 7) 150—160° 6 g, Rückstand über 160° 19 g.

3) Als bei dem obigen Versuche relativ bedeutende Mengen sowohl von tertiärem Amylchlorid wie auch von hochsiedenden Chloriden entstanden waren, wurde nun bei erhöhter Temperatur chloriert, dies um die Angabe Kondakows zu prüfen, dass unter diesen Verhältnissen hauptsächlich nur niedriger siedende Produkte (s. o.) entstehen.

In die Dämpfe von 25 g Trimethyläthylen, das auf dem Wasserbade schwach siedete, wurde Chlor aus 32 g $KMnO_4$ (etwas mehr als 2 Atome) eingeleitet, und die Dämpfe in einem aufrecht stehenden, mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlten Schlangenrohr kondensiert. Nachdem die Reaktion im Gange war, siedete der Kohlenwasserstoff, ohne weiteres Erhitzen, vom selbst. Das gewaschene und getrocknete Produkt wog 36 g und verteilte sich auf folgende Fraktionen: 1) 80—87° 5,2 g, 2) 87—95° 13,5 g, 3) 95—100° 4,2 g, 4) 100—110° 13,0 g, 5) 110—120° 1 g, 6) 120—130° 1,8 g, 7) 130—140° 2,5 g, 8) 140—150° 2,6 g; Rückstand 4,6 g.

Der Versuch zeigte somit, dass hoch siedende Produkte auch bei höherer Temperatur beim Einleiten der fast theore-

tischen Chlormenge entstehen. Aus diesem Grunde wurde der Versuch in folgender Weise wiederholt:

4) In Trimethyläthylen wurde beim Siedepunkte nur die Hälfte der für die Dichloridbildung erforderlichen Chlormenge eingeleitet. Ausserdem wurde der Kohlenwasserstoff, um die Addition des gebildeten Chlorwasserstoffs zu verhüten, mit reinem, fein verteiltem Calciumkarbonat versetzt und damit schnell umgerührt. Angewandt 50 g Kohlenwasserstoff, 20 g $CaCO_3$ und 30 g $KMnO_4$. Der Reaktionskolben war für die Lichteinwirkung geschützt. Es entwickelte sich jedoch während der Reaktion Chlorwasserstoff. Das Rohprodukt wog 62 g und destillierte folgendermassen: 1) 37—80° 9,5 g, 2) 80—86° 1,1 g, 3) 86—90° 7 g, 4) 90—95° 28,6 g, 5) 95—100° 3,0 g, 6) 100—120° 3,4 g, 7) 120—130° 2,2 g, 8) 130—140° 3,25 g, 9) 140—150° 1,2 g; Rückstand 1,5 g.

Beim Umfraktionieren der Fraktionen 3) und 4) entstanden die Fraktionen 86—90° 9,8 g, 90—95° 20,2 g, 95—100° 1,5 g, und bei erneuter Destillation der Fraktion 86—90° gingen bei 86—90 7,3 (tert. Amylchlorid), bei 90—95° 1,9 g und bei 95—100° 0,5 g über. Vom Chloramylen waren also in Allem 22,1 g entstanden, sowie von der Fraktion 95—100°, die auch grösstenteils aus demselben ungesättigten Chlorid bestand, 5 g. Letzteres war also etwa zur Hälfte vom Gewicht des angewandten Trimethyläthylens erhalten worden.

5) Nachdem ein in gleicher Weise angeordneter Versuch gezeigt hatte, dass *wasserfreie Soda* beim kräftigen Umrühren den entwickelten Chlorwasserstoff völlig absorbierte, so dass nur Kohlendioxyd aus dem Schlangenkühler entweicht, so wurde in Anbetracht der Erfahrung, dass entgegen den Angaben Kondakows doch ziemlich viel höher chlorierten Produkte entstehen, weiterhin bei niedriger Temperatur gearbeitet.

50 g Trimethyläthylen, 25 g Na_2CO_3 und 30 g $KMnO_4$ wurden angewandt. Das Chlor wurde während 7 Stunden unter kräftigem Rühren und Abkühlen auf etwa +1° eingeleitet. Es entwickelte sich reichlich CO_2 aber kein *HCl*. Ausbeute 56,3 g; die Fraktionierung bei 757 mm ergab: 37—80° 18,3 (Amylen), 80—90° 0,4 g, 90—95° 20,3 g, 95—100°

1,4 g, 100—110° 0,4 g, 110—120° 0,9 g, 120—130° 3,1 g, 130—140° 4,8 g, 140—150° 1,4 g; Rückstand 2,5 g. Die zwischen 110—150° destillierende Menge ergab bei erneutem Fraktionieren: 110—120° 0,7 g, 120—130° 4 g, 130—140 3,2 g, 140—150° 0,6 g, Rückstand 0,5 g. Die bei 120—130 sowie 130—140° siedenden Anteile ergaben, von neuen destilliert: bei 120—127° 1,5 g, bei 128—133° 4,6 g und bei 133—140° 0,8 g.

Als Endresultat erhielt man folgende Hauptfraktionen

37—80° 18,3 g (zurückgewonnenes Amylen).
90—95° 20,3 » ($d\,^{15}_{15}$=0,9095).
128—133° 4,6 » ($d\,^{15}_{15}$=1,0675; $d\,^{15}_{4}$ nach Beilstein 1,068).

Dieser Versuch ergab die besten Resultate für die Bildung des Isoamylenchlorids, $\frac{CH_2}{CH_3}\!>\!C-CHCl.CH_3$ (über die Analysen vergl. unten). Dagegen bleiben die erhaltenen Dichloridmengen, $(CH_3)_2CCl.CHCl.CH_3$, hier wie überhaupt ziemlich unbedeutend.

6. Dieser Versuch wurde sonst wie der obige ausgeführt, nur fand die Chloreinwirkung in einer Eis-Kochsalzmischung statt, um womöglich mehr von den Dichloriden $C_5H_{10}Cl_2$ zu erhalten. Angewandt wurden 50 g Amylen, 30 g $KMnO_4$ und 25 g Na_2CO_3. Gute Turbinierung der Flüssigkeit; Zeit der Chloreinwirkung 5 1/2 Stunde. Der Apparat war für Tageslicht geschützt. Rohprodukt nach dem Waschen und Trocknen 59 g. Bei der Destillation aus dem Wasserbade gingen 15,5 g Amylen über. Der Rückstand destillierte unter 759 mm: bei 80—90° 1,4 g, bei 90—95° 17,0 g ($d\,^{15}_{15}$=0,9045), 95—100° 1,5 g, 100—127° 3,3 g, 127—137° 4,5 g, 137—140° 2,5 g, 140—150° 2,1 g, Rückstand 4,6 g.

Das Resultat war fast ähnlich wie der vorangehende.

Die Hauptprodukte sowie einige andere Fraktionen wurden analysiert:

	Substanzmenge	$AgCl$	Cl in %	Berechnet für
Fraktion 84—87°:	0,1602 g	0,2142 g	33,06	$C_5H_{11}Cl$:Cl=33,28 %
» *87—90°:*	0,1740 »	0,2340 »	33,25	» : » »

	Substanzmenge	AgCl	Cl in %	Berechnet für	
Fraktion 90—93° $d\frac{15}{15}=0{,}9000$:	0,1506 »	0,2036 »	33,43	C_5H_9Cl: »	33,92 %
» *93—96°* $d\frac{15}{15}=0{,}9040$:	0,1976 »	0,2694 »	33,71	» : »	»
» *96—100* $d\frac{15}{15}=0{,}9050$:	0,2014 »	0,2758 »	33,86	» : »	»
» 128—133°:	0,2050 »	0,3898 »	47,01	$C_5H_{10}Cl_2$: »	50,32 %

Die Analysen stehen mit den Ergebnissen der Versuche in Übereinstimmung, jedoch enthält die Fraktion 90—93° nach etwas tertiäres Isoamylchlorid. Bauer[1]) giebt für das Chloramylen den Siedep. 90—95°, für Amylchlorid 145°, für Trichlorpentan (?) 160—190° an. Nach Hell und Wildermann[2]) siedet das Chloramylen unter gewöhnlichem Druck bei 92—93°, das Amylendichlorid (Trimethyläthylenchlorid) bei 130—133°, bei 28—29° unter 12 mm Druck. Kondakow[3]) ist der Ansicht, dass Chloramylen etwas höher als 93—95°, vielleicht bei 96° siedet, während Amylendichlorid den Siedep. 133—135° hätte. Nach unserer Erfahrung geht die Hauptmenge des ungesättigter Amylenchlorids bei 93—96° über. Die Analyse der Fraktion 96—100° ergiebt, dass wahrscheinlich noch ein zweites Chloramylen, vielleicht $(CH_3)_2CCl \, . \, CH=CH_2$, in kleiner Menge bei der Einwirkung entsteht. Für die Isoprendarstellung ist die Fraktion 90—100° anwendbar. Dass das erhaltene Dichlorid für denselben Zweck dienen kann, ist ohne weiteres verständlich.

2. Anhang: Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus Trimethyläthylenbromid mittels Basen.

In diesem Zusammenhang sei über einige Versuche berichtet, die die Behandlung des gewöhnlichen Trimethyl-

[1]) Zeitschr. chem. *1866*, 380, 667.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. *24*, 216 (1891).
[3]) Журн. русск. хим. Общ. XVIII (1885).

äthylens, $(CH_3)CBr . CHBr . CH_3$, mit Basen bezweckten, um festzustellen, ob es und wie leicht es überhaupt gelingt, *beide* Bromatome in Form von Bromwasserstoff abzuspalten.

a) Vakuumdestillation des Trimethyläthylenbromids.

Als Rohmaterial wurde eine etwas grössere Menge eines von Kahlbaum bezogenen Präparates (470) g angewandt, das durch Addition von Brom an reines Amylen (Trimethyläthylen) dargestellt worden ist. Diese Menge wurde in Vakuum unter 12 mm destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1)	50—53°	48 g	
2)	53—56°	52 »	
4)	56—59°	353 »	(Konstanz bei 56°)
Rückstand		8 »	
		461 g	

Das käufliche Bromid enthält also 10—15 % eines niedriger siedenden Isomeren, die reine Verbindung lässt sich aber leicht herausdestillieren.

b) Bromwasserstoffabspaltung mit Pyridin.

Aus mehreren Versuchen sei hier der folgende angeführt. 45 g Trimethyläthylenbromid wurden mit 300 g trocknem Pyridin 6 Stunden in einem runden Literkolben gekocht, der mit einem Steigrohr inkl. Thermometer versehen, in einem mit Eis-Kochsalz gekühltem Schlangenkühler endigte. Das Steigrohr wurde in seinem unteren Teil mit Wasser von 40—70° vorgekühlt, um niedriger siedende Produkte durchzulassen, dagegen das Pyridin zu kondensieren. Das Destillat wog 2,92 g und wurde mit verd. Schwefelsäure und 3-mal mit Wasser gekocht sowie über $CaCl_2$ getrocknet. Die resultierenden 2,44 g wurden über Natrium fraktioniert, wobei 2,06 g bei 38,5—39° konstant übergingen. Der Kohlenwasser-

stoff hatte also einen mit Dimethylallen, $(CH_3)_2C=C=CH_2$ übereinstimmenden Siedepunkt.

Beim Destillieren des Kolbeninhalts und nach Behandlung des Destillats mit verd. Salzsäure bis saurer Reaktion wurde ein bei 118—120° übergehendes, schweres Öl erhalten, das sich als ein ungesättigtes Bromid erwies, dessen Eigenschaften am besten mit dem 2-Methyl-3-brom-3, 4-butylen, $\frac{CH_3}{CH_3}>C=CBr.CH_3$, von Ipatiew[1]) übereinstimmen. Eine Brombestimmung ergab indes nur 51,16 % statt 53,69 % Brom, so dass die Verbindung nicht rein war. — Immerhin ist aus dem Versuch ersichtlich, dass die Abspaltung von 2 Molen HBr bei dem Siedepunkt des Pyridins nur partiell ist.

c) Bromwasserstoff-Abspaltung mit alkoholischem Kali.

Die Reaktion wurde zuerst in der von Ipatiew ausgeführten Weise vorgenommen[1]). In 70 g 90-proz. Alkohol, der 60 g Kali aufgelöst enthielt, wurden 40 g Trimethyläthylendibromid zugetröpfelt, wobei schwaches Aufkochen der sich erwärmenden Flüssigkeit beobachtet wurde. Nachher wurde noch 1/2 Stunde gekocht und dann überdestilliert. Niedriger siedende Produkte gingen nicht über. Das Destillat, das hauptsächlich aus Alkohol bestand und 47 g wog, wurde mit kaltem Wasser versetzt, wobei sich eine scharf riechende Flüssigkeit auf dem Boden ansammelte, die 17,5 g wog und beim Fraktionieren zu einer Menge von 15,1 g bei 118—120° siedete. $d_0^0=1,3056$; $d_0^{20}=1,2773$. 0,2294 g der Substanz gaben 0,2892 g $AgBr$; $Br=53,66$ %, berechnet für C_5H_9Br: $Br=53,69$ %.

Folglich war diesmal das betreffende Bromamylen, $(CH_3)_2C=CBr.CH_3$, rein erhalten worden, und in so reichlicher Menge, dass sich das Verfahren zur Darstellung desselben eignen dürfte. Dagegen war kein Kohlenwasserstoff C_5H_8 entstanden.

[1]) Journ. russ. chem. phys. Ges. 37, 360 (1895).

d) Bromwasserstoffabspaltung mit Dimethylanilin.

In 200 g der Base, die auf etwa 120° erhitzt worden war, wurden 50 g Trimethyläthylenbromid zugetröpfelt, und nachher wurde mit Eis-Kochsalz-Kühler destilliert. Bei einer Kolbentemperatur von etwa 150° fing eine farblose Flüssigkeit an, sich zu kondensieren. Die Temperatur wurde bis auf den Siedepunkt 193° des Dimethylanilins gesteigert. Das Destillat (29,8 g) wurde mit Eis versetzt mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen sowie mit $CaCl_2$ getrocknet. Es wurden etwa 16 g Substanz erhalten, die z. T. sehr niedrig siedend war. Bei 1) 21—25° gingen 2 g, 2) bei 25—30° 2 g, 3) bei 30—35° 0,5 g sowie 4) bei 114—120° 8 g, die umfraktioniert bei 118—120° siedeten, über. In der letzten Portion lag wieder das früher erhaltene Bromamylen etwas unrein vor:

0,2608 g gaben 0,3188 g *AgBr*; *Br* gef. 52,02 %, ber. 53,69°.

In den ersten Fraktionen lag diesmal ein anderer entbromter Kohlenwasserstoff, ein Acetylenhomologe, wahrscheinlich Isopropylacetylen, $(CH_3)_2C \cdot C \equiv CH$, vor, da die ersten Fraktionen sämtlich, besonders aber die bei 20—30° siedende, beim Stehen mit ammoniakalischer Silberlösung eine zunächst weisse Fällung gaben; diese wurde nachher gelbgrün.

Beim Erhitzen von 20 g Trimethyläthylenbromid mit 90 g o-*Toluidin* 4 Stunden, schliesslich auf 195°, wurden 2 g eines Destillates erhalten, von dem 1 g bei 39—41 g siedete. *Handelsxylidin* gab ein ähnliches Resultat, die Ausbeute war aber noch schlechter.

D. Versuch zur Oxydation von Trimethyläthylen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung.

Dieser Versuch wurde angestellt, um vielleicht nach der Methode von Wagner[1]) zu dem entsprechenden Glykol zu gelangen.

[1]) Vergl. z. B. Ber. deutsch. chem. Ges. *21*, 1231, 1234 (1888).

Auf 50 g Trimethyläthylen wurden 112,8 Kaliumpermanganat (1,5 Mol) angewandt. Zunächst wurden 10 g in 1 l Wasser aufgelöst, 200 g Eis zugegeben und der Kohlenwasserstoff unter Umrühren bis zur Entfärbung zugetröpfelt. Nachher wurde der Rest des Permanganats als 5-proz. Lösung zu der abgefärbten Flüssigkeit zugesetzt, zuerst 300 ccm, nach Abfärbung desselben 375 ccm, wobei der Gehalt von 1 % wieder erreicht wurde. Nach der bald eintretenden Entfärbung gab man die weitere Permanganatmenge tropfenweise hinzu. Beim Destillieren des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf gingen Spuren von einem Aldehyd über. Nach dem Filtrieren wurde das mit Kohlensäure neutralisierte Filtrat mit Pottasche versetzt und nach wiederholtem Einengen mehrmals mit Äther ausgezogen. Es konnte jedoch kein Glykol isoliert werden.

4. Versuche über Isopren.

Dieser wichtige Kohlenwasserstoff wurde bekanntlich zuerst von Williams[1]) bei der trocknen Destillation von Kautschuk bezw. Guttapercha in kleiner Ausbeute erhalten. Später wurde der Körper von Tilden[2]) beim Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch ein rotglühendes Eisenrohr gewonnen. Die Ausbeute zeigte sich aber auch hier sehr ungenügend, und das Isopren war etwa zur Hälfte mit Trimethyläthylen verunreinigt. In reinem Zustande wurde Isopren zuerst von Ipatiew[3]) und zwar durch Eintröpfeln von 2,4-Dibrom-2-methylbutan, $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, in konz. alkoholisches Kali synthetisch dargestellt.

An dieser Stelle ist es nicht möglich, die zahlreichen Methoden zur Darstellung des Isoprens zu erwähnen, die in der wissenschaftlichen[4]), aber besonders in der Patentlitteratur vorkommen. An anderer Stelle[5]) sowie früher

[1]) Jahresber. *1860*, 495.

[2]) Journ. Chem. Soc. *45*, 410 (1884).

[3]) Journ. f. pr. Chem. [2] *55*, 6 (1897).

[4]) Vergl. über die ältere Litteratur sowie bezüglich seiner eigenen Arbeiten Harries, Ann. d. Chemie *383*, 157 ff. (1911); *395*, 211 ff. (1912).

[5]) Vortrag in Finska Kemistsamfundet, Teknikern *25*, sid. 83 (1915).

in dieser Abhandlung habe ich verschiedene Andeutungen hierüber sowie über die Gewinnung von geeigneten Homologen angegeben, die zum Kautschuk bezw. den homologen Kautschuken führen. Andererseits bin ich aus gewissen Gründen verhindert, näheres über eine Menge eigener Versuche mitzuteilen, die zur Bildung von Isopren geführt haben.

Die folgende Darstellung enthält eine Reihe von Beobachtungen über die Destillation von Kautschuk, ferner über Derivate, die aus einem Isopren gewonnen wurden, das durch Erhitzen von Terpentinöldämpfen auf 500—600° in einem eisernen Rohre erhalten worden war, über die Nebenprodukte die bei letzterer Art der Darstellung entstehen, sowie über mehrere Umwandlungen von technischen und reinem Isopren.

I. Über Produkte der trocknen Destillation von Kautschuk.

Zwei Kg guter gewaschener Kautschuk (sogenannter Kautschukfell) wurden aus einer grösseren Glasretorte ganz langsam destilliert. Gase wurden nicht entwickelt, und in den beiden vorangestellten, mit Eis gekühlten Vorlagen wurde keine Flüssigkeit kondensiert. Als Produkte wurden 1533 kg eines Öls sowie etwa 300 g verharzter Reste erhalten.

Das Öl wurde einer Dampfdestillation unterzogen. Die unter Eiskühlung gewonnenen Destillate kamen in folgender Weise zur Aufnahme:

1) bis die ölige Schicht mit dem kondensierten Wasser gleich gross war; erhaltene Menge der ersteren 430 g.

2) bis das kondensierte Wasser nicht mehr als vier Volume der gleichzeitig überdestillierten öligen Schicht betrug; das abseparierte Öl wog 260 g.

3) Solange noch ölige Flüssigkeit überhaupt überging. Gewicht derselben 375 g.

4) Nicht flüchtiger, dicker Rückstand 430 g.

Die 1533 g des Destillats dieser trocknen Destillation enthielten also 1065 g oder rund 70 % mit Wasserdampf flüchtige und rund 30 % Bestandteile, die mit Wasserdampf nicht flüchtig waren.

Die Fraktionierung der am leichtesten flüchtigen Fraktionen 1) und 2) mit einer 0,6 m hohen Perlenkolonne ergab folgendes Resultat:

	Fraktion 1)			
a)	bei	18—30°	27 g;	$d\,^{15}_{15}=0{,}6663$
b)	»	30—50°	84 »	» $=0{,}6877$
c)	»	50—100°	15 »	
d)	»	100—150°	89 »	
e)	»	150—170°	58 »	
f)	»	170—175°	132 »	
	Rückstand		120 »	
			425 g.	

Fraktion 2)		
Bei	50—100°	3 g
»	100—150°	21 »
»	150—170°	20 »
»	170—175°	128,5 »
Rückstand über	175°	82 »

Bei der Umfraktionierung von a) destillierte diese Fraktion hauptsächlich bei 30—34°. Der Siedep. der Fraktion b) stieg, mit derselben Perlenkolonne destilliert, sofort auf 36° und hielt sich bei dieser Temperatur ganz konstant, bis 38 g übergangen waren; bei 38—50° gingen 10 g über, Rückstand 17 g.

Obige Zahlen ergeben, dass aus 2 kg Kautschuk nur 38 g Rohisopren, also nur 1,9 % entstanden waren. Dass dieses Isopren trotz des konstanten Siedepunkts mit Trimethyläthylen verunreinigt war, zeigt die gefundene, verhältnismässig niedrige Dichte $d\,^{15}_{15}=0{,}6723$, während reines Isopren nach Harries[1]) das spec. Gewicht $d\,^{18,5}_{4}=0{,}6815$ zeigt. Der Gehalt an Trimethyläthylen wurde ausserdem mittels der Reaktion mit Aluminiumchlorid (s. u.) nachgewiesen. Damit versetzt, geriet nämlich der Kohlenwasserstoff in lebhaften Sieden und ging in einigen Minuten in dem festen lichtgelben »Dihydrokautschuk» über.

Von erheblichem Interesse ist aber unter den pyrogenen Abbauprodukten des Kautschuks die relative grosse Menge von zusammen 260 g oder 13 % an einem bei 170—175° siedenden Kohlenwasserstoffs (Terpens?) den ich noch nicht untersucht habe, dessen nähere Untersuchung ich mir aber vorbehalte.

---

[1]) Ann. d. Chem. *383*, 167 (1911).

II. Über Produkte des Erhitzens von Terpentinöldämpfen.

Bei einer im grossen Maasstab vorgenommenen pyrogenen Zersetzung von etwa 50 kg amerikanischen Terpentinöls in einem mit Eisendrehspähnen gefülltem, auf 500—600° erhitzten langen Eisenrohr wurden nur 2,5 kg bei 30—40° siedendes Rohisopren gewonnen. Ausserdem trat ein bis 30° übergehender Verlauf sowie ein oberhalb 40° siedender Nachlauf, letzterer von dem hauptsächlichen Siedep. von etwa 70°, auf. Die der Grösse noch am reichlichsten auftretenden Produkte siedeten oberhalb 100° (s. u.).

Die fraktionierte Destillation des Rohisoprens bezw. des Vor- und Nachlaufs fand unter Anwendung einer Fagerlind'schen Perlenkolonne mit einer etwa 1 m langen Perlenschicht statt. Die Resultate sind nachstehend angeführt.

1) Das Hauptprodukt: bei 30—40° siedendes Rohisopren. ($d\,^{15}_{15}=0{,}6767$).

Angewandt 2 kg einmal destilliert; das Sieden fing bei 17° an.

Bei	17—30°	270 g	
»	30—34°	360 »	
»	34—37°	1,000 »	($d\,^{15}_{15}=0{,}6761$).
Rückstand über	37°	270 »	

2) Der Vorlauf bis 30°.

Angewandt 2 kg, 2-mal destilliert; Siedebeginn 8°. Nach der zweiten Fraktionieren (I.) sowie einer weiteren Destillation (II.) der dabei erhaltenen Fraktionen 20—30° und 30—34° resultierten folgende Mengen:

I.

Bei	8—14°	158 g
»	14—20°	38 »
»	20—30°	310 »
»	30—34°	75 »
»	34—38°	860 »
»	38—40°	25 »
Rückstand über	40°	130° »
		1,860 g.

II.

Bei	16—20°	20 g
»	20—30°	125 »
»	30—34°	71 »
»	34—38°	100 »
Rückstand über	38°	30 »
		346 g

3) Nachlauf 40—100°.

Angewandt 2,420 g. Nach dem zweiten Fraktionieren resultierten:

Bei	33—35°	35 g	Bei	68—72°	660 g
»	35—40°	262 »	»	72—75°	62 »
»	40—50°	34 »	»	75—80°	272 »
»	50—60°	63 »	»	80—90°	100 »
»	60—64°	74 »	»	90—100°	147 »
»	64—68°	87 »	»	100—110°	195 »

Wie hieraus ersichtlich, kommen in dem bis 100° siedenden Nachlauf, ausser darin noch gebliebenem Isopren (die Hauptmenge des Isoprens sott bei 35—37°; $d\,^{15}_{15}$=0,6760), wenigstens zwei weitere Kohlenwasserstoffe, und *in besonders grossen Menge ein bei etwa 70° siedender*, der sich, wie auch die übrigen Fraktionen, als Permanganat-ungesättigt erwiesen hat. Er zeigte nach Umfraktionieren (Siedep. 68—72°) das spec. Gewicht $d\,^{16,5}_{4}$=0,7209, $d\,^{15}_{15}$=0,7205, $n\,^{18}_{D}$= 1,42080, woraus MR=28,91. Für C_6H_{10} mit zwei Äthylenbindungen berechnet sich MR 28,97 für C_6H_{12} 29,44.

Trotz dieser Übereinstimmung zeigten jedoch zwei von Hrn Stud. Erik Ehrnrooth ausgeführten Analysen, dass ein Gemenge von etwa gleichen Teilen C_6H_{10} und C_6H_{12} vorliegt:

0,1324 g Substanz gaben 0,4216 g CO_2 und 0,1555 g H_2O;
0,1314 » » » 0,4173 » » » 0,1558 » »

Berechnet für	C_6H_{12}:	für C_6H_{10}:	Gefunden I.	II.
C	85,71 %	87,80 %	86,84 %	86,61 %
H	14,29 »	12,20 »	13,05 »	13,27 »

Wenn der Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus dem Methylisopren, $\frac{CH_2}{CH_3}\!\!>C—C\!<\!\frac{CH_2}{CH_3}$, bestehen würde, für welches Harries das spec. Gewicht $d\,^{16,5}_{4}$=0,7304 bestimmt hat, so hätten wir vielleicht in der bei etwa 70° siedenden Fraktion der pyrogenen Zersetzung von Terpentinöl mit einem Gemenge gleicher Teile von diesem Isoprenhomologen mit einem Hexylen, C_6H_{12}, zu tun, ebenso wie in der bei etwa

35° siedenden Anteil ein Gemenge von Isopren C_5H_8 und einem Pentylen (Trimethyläthylen), C_5H_{10}, vorhanden ist.

Als 20 g der Fraktion 68—72° im Einschlussrohr 24 Tage im siedendem Wasserbad erhitzt und der leicht flüchtige Anteil dann abdestilliert wurde, so blieben 1,2 g eines lichtgelben, angenehm riechenden Öls zurück, das kaum klebrig war. Es scheint sich also ein Teil des Kohlenstoffgemenges bei verhältnismässig niedriger Temperatur zu kondensieren. Jedoch entsteht kein kautschukähnliches Produkt. Dies braucht jedoch kein Beweis dafür zu sein, dass Methylisopren nicht vorliegt, denn auch ein Gemenge von Isopren und Trimethyläthylen giebt unter denselben Bedingungen kein Kautschuk.

Ausser dem bei 70° siedenden Gemenge enthält der Nachlauf ein bei 75—80° siedenden ungesättigter Kohlenwasserstoff, der bisher nicht näher untersucht wurde.

4) Der Nachlauf oberhalb 100°.

Dieser ist zum Teil recht hoch siedend (der Siedep. stieg schliesslich auf 270°). Über diese Temperatur blieb ein kompliziertes Gemenge von Kohlenwasserstoffen zurück.

Eine grössere Portion dieser Rückstände von 18 kg wurde destilliert, um einigen Einblick in der Natur der Bestandteile zu erhalten; die Kupferblase war mit einem Siederohr versehen, das eine 800 mm hohe Perlenschicht enthielt. Nach dem zweiten Fraktionieren resultierten folgende Fraktionen:

Fraktion	Gewicht	d^{15}_{15}	Fraktion	Gewicht	d^{15}_{15}
35—100°	230 g	0,8450	150—160°	571 g	0,8604
100—110°	370 »	8452	160—165°	2,050 »	8597
110—120°	430 »	8478	165—170°	2,245 »	8634
120—130°	285 »	8543	170—175°	1,344 »	8633
130—135°	410 »	8612	175—180°	840 »	8674
135—140°	2,521 »	8628	180—185°	532 »	8740
140—145°	800 »	8599	185—190°	630 »	8793
145—150°	805 »	8582	Rückstand oberhalb 190°	2,200 »	—

Sämmtliche Fraktionen waren ungesättigt. Ein Drittel, nämlich etwas mehr als 6 kg der zwischen 160 und 180° siedenden Fraktionen, bestand offenbar teils aus unveränderten Pinen, teils aus seinen Inversionsprodukten, den gewöhnlichen monocyklischen Terpenen. Diesem Ergebnis, dass die genannten Terpene die angewandte Temperatur von beginnender Glühhitze (500—600°) ausgehalten hatten, kommt erhebliches Interesse zu. Den höher siedenden Terpenen sind jedoch kleinere Mengen von wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen beigemengt. Wahrscheinlich sind es *p-Cymol* und Isomere, denn es konnte durch Nitrierung gezeigt werden, dass auch *niedere Benzolhomologe* vorhanden waren. Besonders waren in der grossen Fraktion 135—140° *Xylole* reichlich vertreten, unter denen m-Xylol, da das Trinitro-m-Xylol (Schmp. 180—181°) in grosser Menge beim Kochen dieser Fraktion mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten wurde. Die Fraktion 110—120° enthielt ausser anderen Kohlenwasserstoffen *Toluol*, das sich als 1, 2, 4-Dinitrotoluol (CH_3 in 1.) vom Schm. 72° leicht nachweisbar war. Auch der Gegenwart von *Benzol* liess sich in der oben (S. 68) in den ersten Nachlauf erhaltenen, grösseren Fraktion 175—180° als Nitrobenzol bezw. daraus dargestelltes Anilin feststellen.

Dies alles lässt erkennen, wie kompliziert in der Tat die pyrogene Zersetzung des Terpentinöls ist.

III. Untersuchung des aus Terpentinöl gebildeten Isoprens.

Wie schon verschiedene Angaben im Vorigen angedeutet haben, siedet dieses mit Trimethyläthylen gemengte, über metallisches Natrium vollständig herausfraktionierte, technische Isopren ziemlich konstant bei 35—37° und besitzt das spec. Gewicht $d\,^{15}_{15}=0{,}6764$. Bei 0 bis 8° im Eisschrank liess sich der Kohlenwasserstoff ziemlich unverändert aufbewahren. Nur die Dichte stieg mit der Zeit langsam. Das obige Präparat zeigte noch etwa 6 Monaten das spec. Gewicht von $d\,^{15}_{15}=0{,}6832$.

Bei der im Vorigen beschriebenen Untersuchung war das Verfahren von Harries-Gotlob für die Darstellung von reinem Isopren mittels der elektrisch erhitzten Lampe aus Dipenten bezw. Limonen noch nicht bekannt. Ich war daher bei meiner Arbeit auf dem obigen ziemlich unreinen Isopren aus Terpentinöl angewiesen. Dieses musste zunächst gereinigt werden. Andererseits wurden verschiedene Isopren-Derivate aus diesem Präparat dargestellt sowie die Kondensation desselben zum Kautschuk bezw. anderen Produkten untersucht.

A. Reinigung des technischen Isoprens.

Das rohe, etwa 50-proz. Isopren (Siedep. 30—40°) aus Terpentinöl wurde vermittels HBr-Eisessig in sein Dihydrobromid, 2-Methyl-2,4-dibrombutan von der Formel $(CH_3)_2 CBr . CH_2 . CH_2Br$, übergeführt, das unter 9 mm Druck bei 67° siedet. Das beigemengte Trimethyläthylen bildet dabei tertiäres Isoamylbromid (Siedep. etwa 110° bei gewöhnlichem Druck). Die Addition wurde mit einem etwa 50-proz. HBr-Eisessig ausgeführt, wie derselbe durch Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in Eisessig bei 0° erhalten wird. Auf 100 g rohen Isoprens kamen 440—460 g desselben. Letztere Menge wurde in einem Kolben tropfenweise bei einer unter +5° liegenden Temperatur unter Rühren mit dem Kohlenwasserstoff versetzt. Nach 12—24-stündigem Stehen wurden die Bromide mit Eis ausgefällt, mit Soda bezw. Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Aus 500 g Rohisopren erhält man derart etwa 1300 g Bromide, die durch Destillation mit einem guten Dephlegmator in die beiden Bestandteile zerlegt werden. Zuerst geht bei gewöhnlichem Druck nach einem Vorlauf von etwa 40 g eine Menge von 520 g Monobromid, nach Evakuieren auf 9 mm das Dibromid (etwa 700 g) bei 60—70° (die Hauptmenge bei 67—68°) über. Unter einem Druck von 25 mm liegt der Siedep. bei 78—82°.

Zum Regenerieren des Isoprens wird ein Kolben mit 1300 g fein gepulvertem Kali beschickt und 500 g Dibromid

auf einmal zugegossen. Die Flasche wird mit einem guten Dephlegmator (System Young oder Fagerlind) versehen und im Ölbade auf 150—160° in einer Tempo erhitzt, dass der Thermometer oben im Siederohr höchstens 50° zeigt, während die bromhaltigen Dämpfe kondensiert werden. Aus 500 g Dibromid erhält man 150 g Isopren.

Noch Umdestillieren über Natrium siedete das reine Isopren unter 758 mm Druck bei 34—34,5°, was den wahren Siedepunkt des ganz reinen Isoprens darzustellen dürfte. Die übrigen Konstanten waren $d_{15}^{15} = 0{,}6848$; $d_{4}^{20} = 0{,}6811$; $n_{D}^{20} = 1{,}41540$, woraus $MR = 25{,}02$, berechnet 24,36. Harries giebt für reines Isopren $MR = 25{,}02$ an.

B. Einige Derivate des Isoprens aus dem technischen Isoprengemenge.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche zur Darstellung einiger Isopren-Derivate sollten klarstellen, ob sie sich aus dem nicht gereinigten technischen Isopren aus Terpentinöl erhalten lassen.

1. Isoprendihydrochlorid, $C_5H_{10}Cl_2$.

25 gr technisches Isopren (Siedep. 34—37°) wurden mit 10 g absolutem Äther verdünnt und unter Abkühlen mit Chlorwasserstoff gesättigt. Als keine Absorption weiter in der dunkelgewordenen Flüssigkeit stattzufinden schien, wurde diese, die etwa 16 g HCl aufgenommen hatte, mit Soda sowie Wasser gewaschen, 1 g konz. Salzsäure zugegeben und mit dem Gas von Neuem gesättigt. Gewichtszunahme 6,5 g. Sie wurde nachher mit wasserfreiem Kaliumkarbonat geschüttelt und bei 725 mm fraktioniert (Gewicht 46,5 g):

1) Fraktion	35—40°	c:a	8 g (Äther)	5) Fraktion	100—120°	0,6 g
2) »	40—82°	»	0,9 »	6) »	120—130°	2,4 »
3) »	82—87°	»	11,7 »	7) »	130—140°	3,9 »
4) »	87—100°	»	2,0 »	8) »	140—150°	10,4 »
				Rückstand (dunkelgef.)		1,0 »

Die Fraktionen 6—8 gaben, vom neuen destilliert, folgende Anteile:

100—120°	0,9 g	
120—130°	2,1 »	
130—140°	2,0 »	
140—148°	9,4 »	(hauptsächlich bei 145—147° siedend).
148—155°	1,5 »	

Die Fraktion 145—147° zeigte das spec. Gewicht $d^{15}_{15}=1,0625$. Für Isoprendihydrochlorid (Siedep. 143—145°) ist früher die Konstante $d^{19}=1,065$ g erhalten worden. Analysen.

Fraktion 82—87°: 0,1700 g gaben 0,2266 g $AgCl$; $Cl=32,99$ %.
Berechnet für $C_5H_{11}Cl$ 33,28 %; für C_5H_9Cl 33,92 %
Fraktion 145—147°: 0,2364 g gaben 0,4706 g $AgCl$; $Cl = 49,22$ %.
Nach dem Waschen mit Soda und Fraktionieren:
0,2036 g gaben 0,4100 g $AgCl$; $Cl = 49,79$ %.
Berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ 50,32 %.

Es waren also etwa gleiche Mengen der zu erwartenden Produkte, des aus dem beigemengten Trimethyläthylen gebildeten tertiären Isoamylchlorids, $C_5H_{11}Cl$, sowie des Isoprendihydrochlorids, $C_5H_{10}Cl_2$, entstanden. Im grösseren Maasstabe angestellten Versuche, bei denen die Addition von Anfang am in feuchter Lösung bezw. unter Zusatz von konz. Salzsäure ausgeführt wurden müsste, würden wahrscheinlich noch bessere Ausbeuten am den beiden Produkten geben.

2. Dichlorhydrin aus technischem Isopren.

Die Bereitung dieses Derivates wurde ausgeführt, um seine Darstellbarkeit aus dem mit Trimethyläthylen verunreinigten Material festzustellen. Dies gelang in der Tat, wie folgende Versuche zeigen.

1. *Das angewandte technische Isopren* sott bei 34—37° und hatte das spec. Gewicht $d^{15}_{15}=0,6748$. Die unterchlorige Säure war durch mehrstündiges Einleiten von Chlor in eine Suspension von 1 T. Calciumkarbonat in 40 T. Wasser bis zum Entstehen einer klaren Lösung dargestellt. Von der

nachher destillierten Lösung (etwa 1 l) wurden 150 ccm aufgenommen, die 1,88 g *HOCl* auf 100 ccm enthielt. Zu 1,55 g Rohisopren wurden 125 ccm dieser Lösung, entsprechend 2,35 g *HOCl* (Theorie für 2 Mole *HOCl* 2,39 g) genommen. Der Kohlenwasserstoff wurde tropfenweise zu der in einer enghalsigen, mit Eis-Kochsalz gekühlten Flasche befindlichen Flüssigkeit gegeben, wobei die Tropfen fast vollständig verschwanden. Nachher wurde die Flüssigkeit ½ Stunde an die Schüttelmaschine bewegt. Es war dann weder Kohlenwasserstoff vorhanden noch ein Geruch an unterchloriger Säure wahrzunehmen. Die über Nacht stehen gebliebene Lösung wurde 3-mol mit absol. Äther umgeschüttelt, der Äther mit $CaCl_2$ ¼ Stunde getrocknet und im Abzug verdampft, die letzten Spuren im Vakuum. Es wurden 2,3 g eines lichtgelben wohlriechenden Öles erhalten, das anlysiert wurde:

0,1948 g gaben 0,3091 g *AgCl*; *Cl*=39,23 %.
0,2052 » » 0,3239 » » » =39,03 » . Mittel *39,13* %

Um einen Einblick in der Flüchtigkeit des rohen Additionsproduktes zu gewinnen, wurden 1,7 g desselben 24 Stunden im Vakuum stehen gelassen, wobei eine Gewichtsabnahme von 0,056 g oder 3,3 % in einem Tage eintrat.

Während der Nacht waren in dem flüssigen Additionsprodukt Krystalle aufgetreten. Auf Ton gestrichen, wurde aus 1,68 g Öl 0,45 g einer weissen Krystallmasse, also etwa $^2/_5$ erhalten.

Die Krystalle schmolzen, nach dem Umkrystallisieren aus gleichen Teilen Benzol und Petroläther (Siedep. 40—45°) bei 82—82,5°. Nach Mokiewski[1]) ist der Schmelzpunkt des Isoprendichlorhydrins 82,5°, nach Ipatiew[2]) 81°. Die Analyse (dazu wurde die nicht umkrystallisierte Krystallmasse (Schmp. 81—82°) angewandt) ergab:

0,1736 g gaben 0,2857 g *AgCl*; *Cl*=40,69 %,
ber. für $C_5H_8 . 2\,ClOH$ 40,99 %.

[1]) Chem. Zentralbl. 1899 I, (5891).
[2]) Journ. pr. Chem. [2] 55, 6 (1897).

2. *Dasselbe Isopren* wurde angewandt. Die Addition fand nach einer von L a u c h [1]) angegebenen Methode statt. Es wurden 5 g Chlorkalk mit 4 l Wasser mehrere Stunden an der Schüttelmaschine behandelt und nachher filtriert. Die Lösung enthielt 2,57 g *HOCl* auf 100 ccm. Zu 95 ccm derselben (2,39 g *HOCl*) wurden etwa 10 g krystallisierte Borsäure, wobei eine dicke Fällung von Calciumborat entstand, sowie 1,5 g des Isoprens gegeben und das Ganze nachher 2 Stunden umgeschüttelt sowie 3-mal mit absol. Äther ausgezogen. Die Lösung des letzteren liess sich nur schwierig von der Fällung abscheiden, weshalb etwas wässrige Lösung mitgenommen wurde. Man wusch mit etwas Natriumthiosulfatlösung und Soda, um überschüssige unterchlorige Säure bezw. Borsäure abzuscheiden; die restierende Flüssigkeit liess sich leicht separieren. Die ätherische Lösung wurde wie unter 1) behandelt. Man erhielt schliesslich 2,32 g eines lichtgelben Öles.

0,2246 g desselben gaben 0,3996 *AgCl*, woraus sich 40,69 % *Cl* berechnen.

3. Wegen der Schwierigkeit, die ätherische Schicht aus dem mit aufsuspendiertem Calciumborat gefüllten Flüssigkeit abzuscheiden, wurde *folgende Modifikation* des L a u c h'schen Verfahrens zur Bereitung der Hypochloritlösung ausgearbeitet. 500 g Chlorkalk wurden in einem Mörser mit wenig Wasser zu einem dicken Brei verrieben, der mit konz. Sodalösung versetzt wurde, solange noch eine Karbonatfällung entstand. Nachher wurde mit etwa 1/2 l Wasser verdünnt, ein Paar Stunden auf der Schüttelmaschine bearbeitet und dann filtriert. Aus dem Filtrat wurde nun das Calcium mit Soda in kleinem Überschuss ausgefällt. Etwa 1,5 l Sodalösung waren angewandt worden. Beim Titrieren einer Probe enthielt die Lösung 33,2 mg *HOCl* pro ccm. Bei der Addition wurde die unterchlorige Säure mit Borsäure ausgefällt. Folgender Versuch erläutert die Anwendung des Verfahrens.

1,5 g eines bei 34—37 siedenden Isoprens wurden unter

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. *18*, 2287 (1885).

Abkühlen und Umschütteln (vergl. Vers. 1. oben) mit 106 ccm Natriumhypochloritlösung, entsprechend 3,5 g oder 3 Molen *HOCl*, sowie mit 15 g kryst. Borsäure versetzt. Die Lösung wurde diesmal nach dem Umschütteln mit Äther ganz klar. Erhalten wurden 1,46 g eines gelbgefärbten Öls, wovon 0,1952 g bei der Analyse 0,3602 g *AgCl* gaben: *Cl*=45,62 %.

Die erhaltenen Öle gaben sämtlich in guter Ausbeute Krystalle von festem Isoprenchlorhydrin, die ohne Umkrystallisieren bei 81—82° schmolzen.

C. Kondensationsprodukte aus dem rohen Isopren mittels Aluminiumchlorids.

Wie aus Obigem ersichtlich, besteht das rohe, durch stärkeres Überhitzen von Terpentinöl bezw. Kautschuk dargestellte Isopren zu nicht unbeträchlichen Teil aus Trimethyläthylen. Schon ehe mir dies beim Beginn meiner in dieser Abhandlung beschriebenen Arbeiten bekannt geworden war, fand ich, dass Isopren dieser Herstammung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid schon bei gewöhnlicher Wärme sehr leicht reagierte, und zwar in der Weise, dass sich der Kohlenwasserstoff in eine gelbliche feste, amorphe Masse verwandelte, die in allen bekannten Solventien unlöslich war. Wie das Aluminiumchlorid verhalten sich auch einige andere Chloride und besonders wasserfreies Ferrichlorid.

Während über die genauere Untersuchung in einer verschiedenen Arbeit (vergl. die nachfolgende Abhandlung) berichtet werden soll, interessiert uns an dieser Stelle mehr die qualitative Seite des Vorgangs. Um diese zu charakterisieren, sei hier nur über die erste [1]) mit einer abgewogenen Menge ausgeführte Versuch relatiert.

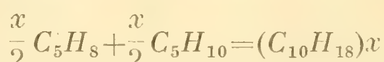
[1]) Die vorliegende, für unreinem Isopren charakteristische Reaktion wurde zuerst den 8 Sept. 1910, also vor 5 Jahren, zum ersten Mal beobachtet, was hier mitgeteilt werden mag. Der zu beschreibende, zweite Versuch ist im Arbeitsbuch den 22 Sept. am selben Jahre datiert. Dass die Beschreibung so spät erfolgt, hängt mit der technischen Verwertung der Produkte zusammen.

In 3 g mit Eiswasser gekühltem technischem Isopren wurden 0,25 g frisch gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid auf einmal eingetragen. Innerhalb 3 Minuten war dann alles in eine lichtgelbe gelatinöse Masse verwandelt. Nach weiterem Stehen während 10 Min. wurde folgendes gefunden. Ligroin löst fast nichts aus dem Gel aus. Beim Kochen mit Alkohol wird ein Teil aufgenommen; aus der Lösung wird mittels Kali bezw. Soda Aluminiumhydroxyd ausgefällt. Der Rückstand enthält etwas Chlor und wird bei wiederholter Behandlung mit Alkohol, event. unter Zusatz von Kali, hart und pulverisierbar. Essigsäure verhält sich wie Alkohol. Benzol löst einen nicht unerheblichen Teil; die Lösung ist sehr klebrig. Nach 24 Stunden war das ursprüngliche Produkt fester geworden und gab, mit Wasser ausgelangt, Reaktion auf Chlor und Aluminium. Es enthält jedoch immer in grösserer oder kleinerer Menge einen in den meisten organischen Solventien leichtlöslichen, sehr klebrigen Anteil, die indes unter Umstanden auch in fester Form erhältlich ist.

Wie andere, sofort angestellte Versuche ergaben, verhält sich weder reines Amylen (Trimethyläthylen), noch reines Isopren, für sich wie das Gemenge beider. Die isolierten Kohlenwasserstoffe reagieren nämlich viel langsamer, erst nach Wochen bezw. Monaten, und die Produkte ähneln den obigen nur wenig. Sobald die reinem Komponente gemischt werden, tritt aber die sehr charakteristische. schnell verlaufende Reaktion ein.

Indem ich auch hinsichtlich der reinen Ausgangskohlenwasserstoffe auf die nachfolgende Abhandlung verweise, sei hier nur erwähnt, dass nicht nur Amylen mit Isopren mittels Aluminiumchlorid kondensiert werden kann. Es hat sich gezeigt, dass ganz allgemein Kohlenwasserstoffe, die wenigstens eine wahre Äthylenbindung enthalten, mit dem Isopren zu ähnlichen Kondensationsprodukten zusammentreten. Andererseits scheinen auch andere Kohlenwasserstoffe als Isopren, die zwei konjugierte Doppelbindungen enthalten, mit Amylen und anderen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen sich zu kondensieren.

Was die Zusammensetzung der Produkte betrifft, so ergaben die Analysen sowohl des unlöslichen wie des löslichen Kondensationsproduktes aus rohem (amylenhaltigem) Isopren, dass die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff, noch Abziehen der relativen kleinen Menge der Aschenbestandteile, fast genau das Verhältnis von 86,96 % C und 13,04 % H zeigten, das sich für die Formel $(C_{10}H_{18})x$ berechnet. Hiernach hätte sich die Reaktion nach der Gleichung



$$\frac{x}{2} C_5H_8 + \frac{x}{2} C_5H_{10} = (C_{10}H_{18})x$$

abgespielt, und die Produkte hätten die Zusammensetzung von Dihydrokautschuken. Jedoch zeigte eine eingehendere Untersuchung bald, dass die Produkte beim Variieren der angewandten Mengenverhältnisse für Amylen und Isopren eine wechselnde Zusammensetzung aufwiesen, worüber näheres in der in Aussicht gestellten Abhandlung mitgeteilt wird.

In der im unreinem Isopren bezw. in Gemengen von Isopren mit Äthylenkohlenwasserstoffen mittels $AlCl_3$ eintretenden Vorgang liegt indes, was für vorliegenden Arbeit wichtig erscheint, ein für das Isopren charakteristische neue Reaktion vor, die erhebliches Interesse beansprucht.

D. Studien über die Kautschukbildung aus technischen Isopren.

Die im folgenden kurz beschriebenen diesbezüglichen Versuche wurden von mir Anfang September 1910 in Gang gesetzt. Wegen dem mit der Polymerisation des Isoprens zum Kautschuk verknüpften vielseitigen Interesse, mögen hier zunächst einige Angaben über den Zeitpunkt das Hervortretens der bekannt gewordenen Methoden Platz finden.

Die ältesten rühren bekanntlich von Bouchardat [1]),

[1]) Jahresber. d. Chemie *1879*, 577. Compt. rend. *80*, 1446 (1875); *89*, 1117 (1879); Bull. soc. chim. (2), *24*, 108 (1875). Ber. d. d. chem. Ges. *8*, 904 (1875).

Otto Wallach[1]) sowie Tilden[2]) her. Es ist jedoch meines Wissens Niemandem später gelungen, sie nachzumachen, weshalb man vermuten kann, dass sie unter Bedingungen sowie mit einem Material ausgeführt worden sind, die besonders geeignet gewesen sein müssten. Dann hat Harries[3]) in seinem bekannten Vortrag den 12 März 1910 in dem österreich. Ingenieur- und Architektenverein in Wien angegeben, dass es durch Erhitzen von Isopren mit Eisessig gelingt, eine mehr oder weniger weitgehende Polymerisation desselben zum Kautschuk zu bewirken. Wahrscheinlich ist es auch hier vielen anderen Kollegen in derselben Weise wie mir gelangen. Beim Nachmachen der Harries'schen Versuche gelang es nicht, Kautschuk zu gewinnen. Dies dürfte darauf beruhen dass diese Angaben zu kurz waren, andererseits arbeitete man zu dieser Zeit mit unreinem Isopren, das nach Angaben von kompetenter Seite für die Kautschukgewinnung ungeeignet sein soll.

Die nächste Angabe in der Litteratur war die Mitteilung Lebedews vom im Dezember 1909 an die Russische physik.-chemische Gesellschaft, dass die Polymerisation unter alleiniger Anwendung von mässiger Wärme (von etwa 150°) leicht gelingt. Eine ausführliche Publikation erfolgte bald darauf[4]). Das fast gleichzeitig veröffentlichte technische Verfahren[5]) von Farbenfabriken vorm. *Bayer & C:o* fusste auf dieselbe Idée wie die von Lebedew. Anfang September 1910, als meine ersten Versuche ausgeführt wurden, war also noch keine technisch sicher verwertbare Methode zur Polymerisation von Isopren zum Kautschuk bekannt.

Ich fand bei diesen Versuchen sofort, dass einige unorganische basische Körper, besonders Natriumoxyd, aber auch einige andere Oxyde, wie Calciumoxyd und Zinkoxyd,

---

[1]) Ann. d. Chem. *239*, 48 (1887).

[2]) Chem. News *46*, 129 (1882). Jahresber. *1882*, 906. Journ. Chem. Soc. *45*, 910 (1884).

[3]) Gummizeitung, *24*, 25 (1910).

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 42, 949 (1910); *43*, 1124 (1911).

[5]) D. Patentanmeldung 28390, IV, 39.

die Polymerisation des Isoprens bewirkten, das ich durch trockne Destillation von Kautschuk sowie Überhitzen von Terpentinöl erhalten hatte, und das folglich ziemlich unrein war. Hierauf wurde ein schwedisches Patent den 10 September 1910 [1]) angemeldet.[2]) Ferner fand ich durch eine Reihe von Versuchen, die den 21 December 1910 im Gang gesetzt wurden, dass *metallisches Natrium* schon in kleinen Mengen besonders *stark polymerisierend* auf dem Isopren in dem Gemenge desselben mit Amylen einwirkte. Nach der Ausführung einer Reihe von Versuchen, die auf Grund ihrer grossen Anzahl nur zum Teil im Folgenden beschrieben werden können, wurde darauf den 6 Mai 1911 ein finländisches Patent angemeldet.

Diese Angaben sind aus dem Grunde von Interesse, weil Harries in einer im folgenden Jahre veröffentlichten Abhandlung [3]) über Natrium als Kondensationsmittel für Isopren berichtet. Ferner giebt Harries später [4]) an, dass Matthew den 25 Oktober 1910 eine englische Anmeldung über denselben Gegenstand eingereicht hat, und folglich gleichzeitig mit ihm mit Versuchen in derselben Richtung beschäftigt gewesen sei.

Da die genannte erste Abhandlung von Harries, die den 26 Juni eingelaufen, und im August 1911 erschienen ist, während mein finländisches Patent, wie erwähnt, schon den 6 Mai angemeldet worden war, so geht hieraus hervor, dass ich, und zwar unabhängig von Harries bezw. Matthews, die kondensierende Einwirkung von Natrium auf Isopren gleichzeitig entdeckt habe. Da ausserdem meine Versuche damals hauptsächlich mit amylenhaltigem, technischen Isopren, das in deutschen Patentschriften als für die Polymerisation zum Kautschuk als ungeeignetet angegeben worden ist, so zeigt das Gelingen meiner Versuche, dass

[1]) Die Behandlung dieser Anmeldung N:o 2401/1910 schwebt noch bei der schwedischen Behörde.

[2]) Dieses Patent wurde unter N:o 4547 erteilt. Ein Zusatzpatent desselben wurde den 29 Febr. 1912 angemeldet und als N:o 4777 erteilt.

[3]) Annalen d. Chemie *383*, 189 (1911).

[4]) Ebenda *395*, 220 (1912).

ich auch bezüglich des Rohmaterials auf eigenem Boden gestanden habe. Meine von einem noch älterer Zeitpunkt herrührende Methode[1]) (s. o.), Natriumoxyd bezw. andere basische Oxyde anzuwenden ist auch selbständig und von keinem anderen angewandt worden.

Die Versuche mit Natrium seien als wichtiger denen mit basischen Oxyden vorangestellt.

1. Versuche mit metallischem Natrium.

a) Einleitende Versuche.

Unter den vielen diesbezüglichen Versuchen sei nur aus dem Laboratoriumsjournal ein Auswahl der wichtigsten vorgeführt. Unter denselben sind 1) und 2) den 21 Dec. 1910, die anderen in der bald darauf folgenden Zeit im Gang gesetzt.

1) 5 g rohes Isopren (Siedep. 34—37°) aus Terpentinöl wurden mit 2 g Natriumschnitzel 8 Stunden im Wasserbade und, da das Metall noch ungeschmolzen geblieben war, weitere 12 Stunden auf 120° erhitzt. Dabei hatten sich um die Natriumstückchen *braune halbfeste Parteien abgesetzt.* Auch die Flüssigkeit war gefärbt und wie es schien etwas zähflüssig geworden. Die Probe blieb dann bis zum 21 März 1911, also etwa 3 Monate, im mit Kork verschlossenen und abgesprengten Rohr stehen. Während dieser Zeit hatte ein Teil der Flüssigkeit verdunstet. *Der Rückstand (A.) war ausserordentlich zähe und klebrig,* so dass man ihre in meterlangen Faden ausziehen konnte. *Die Masse war in Alkohol unlöslich.* Sie wurde zum Entfernen des Metalles mit Äther behandelt, der sie zu einer stark viscosen Flüssigkeit löste. Letztere wurde durch Seidentaft filtriert und in einem tarierten Gefäss auf dem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wog 2 g. Auf dem Filtrum blieb, ausser dem augenscheinlich wenigstens grösstenteils unveränderten Natrium, nur eine geringe Menge (0,35 g) einer im Äther unlöslichen aber aus nicht klebrigen Flocken bestehenden Masse

[1]) Schwedische Patentanmeldung N:o 2401 vom September 1910.

(*B.*) zurück. Bei der Behandlung mit heissem Eisessig wurde das Produkt *A.* heller und floss zu Flocken zusammen, die bei der Behandlung mit Soda wieder klebrig wurden.

2) Dieser Versuch wurde wie 1) behandelt, nur war das Rohmaterial diesmal der bei 30—34° siedender Isoprenvorlauf. Das Produkt war weniger löslich in Äther und schied damit nur von den unlöslichen Flocken *B.* ab. Der Rückstand *A.* der durch Seide gesiebten ätherischen Lösung war diesmal viel kleiner (Gewicht 0,8 g) und zeigte sonst dieselben Eigenschaften wie in 1), nur war sie etwas weniger elastisch.

Aus Allem ging hervor, dass der Vorlauf für die Polymerisation weniger geeignet war als der bei 34—37° siedende Teil; wahrscheinlich war in ersterem weniger polymerisierbares Material (Isopren) vorhanden.

Die aus den beiden Versuchen resultierenden *A*-Produkte wurden vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei gingen kleinere Mengen (0,1—0,15 g) von Ölen (Terpene bezw. Polyterpene) *von eigentümlichem, oenantolartigem Geruch* über. Später habe ich gefunden, dass derartig riechende Produkte allgemein bei der Kondensation von Isopren zum Kautschuk auftreten. Der Rückstand im Kolben bildete eine weisse rahmartige Emulsion, die dem Latex ähnelt. Natriumchlorid brachte sie zum Ansammeln oben auf die Flüssigkeit. Eine ähnliche »Rahmbildung» wurde noch leichter bei Zusatz von Alaun zu der kochenden Lösung und Weiterkochen bewirkt. Die kleinen Kugeln gingen dabei zu klebrigen und fadenziehenden Parteien zusammen. Wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkohol, ihrer leichten Löslichkeit in Äther und sonst kautschukähnliche Eigenschaften wurde diese schon durch die folgenden Versuche erhaltene Masse »*Semikautschuk*» genannt. Sie liess sich sogar vulkanisieren. Als eine trockne Ätherlösung derselben mit Schwefelchlorür versetzt wurde, so kochte sie auf und eine weisse, harte Substanz wurde gebildet. Mit kleineren Mengen, 1 Teil S_2Cl_2 auf 5—10 Teilen in Äther aufgelöstem »Semikautschuk» trat auch eine schwächere Erwärmung auf, so dass der Äther etwas aufsiedete und eine kleinere Fällung entstand, die Lösung verblieb aber zunächst klar. Über Nacht gestand

die Flüssigkeit zu einem weissen unlöslichen Koagulum, das auf dem Wasserbade dunkler wurde und etwas elastisch, nach einigen Stunden aber hart und beim Erhitzen den Geruch von verbraunten Gummi verbreitete.

Um das Additionsvermögen festzustellen, wurden 0,5 g von dem Produkt *A* vor der Dampfdestillation (roher »Semikautschuk») in 29 g Chloroform gelöst und 1,17 g Brom, das sich in Chloroformlösung befand (0,0893 g Brom auf 1 ccm $CHCl_3$), tropfenweise unter guter Kühlung zugegeben. Die Abfärbung fand erst nach einer Viertelstunde statt. Das Dibromid fiel beim Eingiessen in die 5-fache Menge 96-proz. Alkohol als feine weisse Fällung heraus. Diese wurde auf dem Filtrum mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Gewicht 1,03 g.

0,1661 g Substanz gaben 0,2474 g $AgBr$. Brom gefunden 63,27 %, berechnet für Kautschuktetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ 70,14 %.

Nach der Dampfdestillation und Koagulieren (s. o.), wurde die Substanz *A*. in Äther gelöst, durch Papier filtriert und die Ätherlösung verdunstet. Von dem Rückstand wurden 1,25 g in 30 g Chloroform gelöst, 38 ccm der obigen Bromlösung (0,0893 g auf 1 ccm $CHCl_3$) zugetröpfelt (Theorie für 4 *At. Br* 35 ccm), und sonst wie oben verfahren. Erhalten wurden 2,1 g Bromid, dass etwas grauer als der obige war. Analyse.

0,2024 g gaben	0,2972 g $AgBr$,	woraus	62,49 g	Brom.
0,2068 » »	0,3040 » »	»	62,56 »	»

Um eine Vergleichszahl zu erhalten, wurden 1,42 g fein geschnitterer bester Parakautschuk mit etwa 140 g Chloroform über Nacht stehen gelassen, und zu der gesiebten kolloidalen Lösung unter Kühlung Brom zugetröpfelt, bis sie deutliche Farbe angenommen hatte. Nach dem Ausfällen und fleissigem Reiben sowie Waschen mit Alkohol wurde das Produkt im Exsickator getrocknet sowie analysiert.

0,1960 g gaben 0,3200 g $AgBr$, woraus 69,48 % Brom statt der für Kautschuktetrabromid berechneten Menge 70,14 %.

Da hierbei nur etwa 0,6 % von der berechneten Menge

fehlten, so geht hieraus hervor, dass der »Semikautschuk« noch Verunreinigungen enthielt, die jedoch nur etwa 10 % betrugen.

Versuche 3) und 4). Um die Einwirkung des beabsichtigten dreimonatlichen Stehens festzustellen, das bei den beiden ersten Proben stattgefunden hatte, wurden gleichzeitig zwei neue Proben von je 5 g der Fraktionen 34—37° bezw. 30—34° des rohen Isoprens mit je 2 g Natrium 3 Tage lang im Wasserbade erhitzt. Am zweiten Tage waren die Flüssigkeiten gelbgefärbt und schienen etwas schwerflüssiger zu sein. Gleichzeitig waren um die Natriumstücke gelbbraune Abscheidungen gebildet worden. Am dritten Tage wurden die Röhre geöffnet und das flüchtige in der Wärme verdunsten gelassen. Die Probe 3) war in diesem Falle ätherlöslich und enthielt keine flockige Substanz. Der Rückstand wurde in absolutem Äther gelöst, wobei das Natrium anscheinend in der ursprünglichen Menge zurückblieb, und die Lösung im Wasserbade sowie im Vakuum von Äther befreit. Der Rückstand wog 2,4 g; er war nicht völlig so klebrig wie die später untersuchte in 1).

Das Kondensat aus der Probe 4) wog 1,3 g; es war weder in Äther, noch in Alkohol oder Eisessig löslich und nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol etwas elastisch aber zugleich gelatinös.

Versuch 5). Zur Kontrolle wurden nochmals 5 g rohen Isoprens (Siedep. 34—37°) mit 2 g *draht*-förmigen Natriums im kochenden Wasserbade erhitzt, wobei die Temperatur im Rohre 90—95° betrug. Der nicht kondensierte Kohlenwasserstoff wurde nach dem Öffnen aus dem Rohr direkt herausdestilliert und wog 1,95 g. Die Einwirkung fand in drei Tagen statt, obwohl sie anscheinend nicht so lange zu dauern gebraucht hätte. Beim Auslaugen mit Äther gingen 2,35 g »Semikautschuk« in Lösung, die nach Verdunsten und Verweilen im Vakuum zurückgewonnen wurden. Der Rückstand liess sich mit S_2Cl_2 in Äther koagulieren (s. o.). Auf dem Filter blieben 0,2 g ätherunlösliches Material zurück. Diese B-Substanz zeichnete sich durch die Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Kautschuksolventien aus. Unter solchen wurde auch *flüssiges Terpineol* des Handels, allerdings auch mit negativem Resultat, gebraucht. Für Parakautschuk bildet es dagegen ein vorzügliches Qvellungs- bezw. Lösungsmittel. Das Natrium wog nach der Anwendung 1,95 g, woraus sicher hervorgeht, dass es selbst an der Reaktion nicht teilnimmt.

b) Einfluss der Natriummenge.

Versuch 8. wurde zur Feststellung der Einwirkung *der Menge* des angewandten Natriums auf die Schnelligkeit bezw. Vollständigkeit der Reaktion angestellt.

Es wurden wieder 5 g der Isoprenfraktion während 3 Tage im Wasserbade, diesmal mit 1 g Natriumdraht erhitzt, das Rohr geöffnet sowie das nicht polymerisierte abdestilliert (Menge desselben 1,6 g). Daraus geht hervor, dass die Quantität des metallischen Katalysators keinen Einfluss auf die Vollständigkeit hat. — Nachher wurde das Rohr wieder zugeschmolzen und weitere 14 Stunden auf 120—125° erhitzt. Die Extraktion des Äthers lieferte 2,3 g eines ziemlich zähen »Semikautschuks». Auf dem Seidenfilter blieben 0,45 g des ätherunlöslichen Produktes zurück, das beim Ausziehen mit Alkohol sein Gewicht nicht veränderte.

Bromierung. 0,5 g des obigen Semikautschuks wurden in 40 g trocknem Chloroform gelöst und 1,38 g in demselben Lösungsmittel aufgelöstes Brom unter Eis-Kochsalzkühlung langsam zugetröpfelt (Theorie 1,18 g). Nachher blieb die Lösung 16 Stunden stehen. Das durch Eingiessen in 350 g Alkohol ausgefällte, damit gut gewaschene und in Vakuum getrocknete pulverförmige Bromid (1,10 g) wurde analysiert:

0,1584 g gaben 0,2378 g *AgBr*, entspr. 63,89% statt berechn. 70,11% *Br*.

c) Einwirkung des Natriums auf Trimethyläthylen.

Im *Versuch 9.* sollte festzustellt werden, ob *Natrium auf das Trimethyläthylen* einwirkt.

Es wurden 5 g desselben mit 1 g Natriumstückchen in einen Rohr eingeschlossen und 48 Stunden in kochendem Wasserbade erhitzt. Im Rohr war an der Oberfläche der Flüssigkeit eine bräunliche Haut gebildet, und auch am Natrium waren kleine bräunliche Parteien abgeschieden worden. Nachher wurden aus dem geöffneten Rohr 4 g einer Flüssigkeit abdestilliert, die beim Rektifizieren bei 37,5—38°, dem Siedepunkt des angewandten reinen Trimethyläthylens, siedeten. Aus dem Rückstand wurde 0,01 g eines festen Harzes erhalten, das teilweise aus einem neutralen Natriumsalz zu bestehen schien, indem seine Wasserlösung mit Schwefelsäure opalisierend wurde. Im Äther waren 0,08 g eines gelblichen Pulvers suspendiert geblieben, das mit Lackmus alkalisch reagierte sowie mit Schwefelsäure aufbrauste und zum grössten Teil aus Soda bestand. Die wässrige Lösung roch nachher fettsäureartig nach Valeriansäure.

Offenbar findet also *keine Einwirkung* von Natrium auf reines Amylen statt. In Gegenwart von Isopren scheint jedoch, wie ich aus einigen Versuchen schliesse, ein kleiner

Teil desselben vom Natrium kondensiert zu werden, in dem der Semikautschuk oft balsamartige Körper zu enthalten scheint. Auch die Brombestimmungen dieses Produktes, die im Vergleich mit Kautschuktetrabromid ein Minus an Brom aufweisen, deuten darauf hin.

d) Einwirkung der Luft.

Versuch 10. wurde im Gang gesetzt um *die Rolle der Luft* bei der Kondensation in den zugeschmolzenen Röhren festzustellen.

Es wurden 1 g fein zerschnittenes Natrium mit 5 g Isopren (34—37°) übergossen und die Luft durch Aufkochen desselben vor dem Zuschmelzen der Kapillare ausgetrieben. Nach 3-tägigem Erhitzen wurde der unangegriffene Kohlenwasserstoff (2,5 g) abdestilliert: Siedep. desselben 35,5—38°. Das wieder zugeschmolzene Rohr wurde noch 10 Stunden auf 125—130° erhitzt. Nachher lösten sich nur 0,48 g eines klebrigen, gelben Semikautschuks in Äther auf. Auf dem seidenen Filter blieben 0,75 g unlöslicher Substanz, die sonst sehr kautschukähnlich jedoch etwas klebrig war.

Es war also zusammen nur etwa 1,25 g vom Kondensat entstanden, gegen das doppelte in Gegenwart von Luft. — Letztere bewirkt also eine quantitativ viel reichlichere Kondensation bezw. Polymerisation (vergl. jedoch auch Vers. 35, S. 86).

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als 5 g des Isoprens mit 1 g Natrium *nur 12 Stunden und ohne Luft* auf 125—130° erhitzt wurde. Es destillierten 3,15 g Kohlenwasserstoff aus dem Wasserbade über. In Äther lösten sich aus dem Rückstand 0,3 g eines nur wenig klebrigen Semikautschuks, während 1,45 g einer gelblichen, nur unbedeutend elastischen Masse ungelöst blieben. Offenbar war das Produkt wegen der sofortigen Steigerung der Temperatur überkondensiert worden.

Um *die Natur des vorstehend zurückerhaltenen, nicht kondensierten Kohlenwasserstoffs festzustellen*, wurde der in diesem Versuch erwähnte, nachher bei 34—36° überdestillierte Produkt (2,5 g) mit etwa 0,8 g Äther versetzt und die Flüssigkeit unter Abkühlen mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure wurde das Einleiten

fortgesetzt. Obwohl dies $2\frac{1}{2}$ Tag fortgesetzt wurde, reagierte jedoch die dunkel gewordene Flüssigkeit noch mit sodahaltigem Permanganat. Nachher wurde mit fester Pottasche entsäuert und als der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert worden war, wurde auf dem Drahtnetz bei 760 mm folgende Fraktionen erhalten: bei 83 bis 100° 0,4 einer ungesättigten wohlriechenden Substanz, bei 100—130° 0,1 g, bei 130—150° (hauptsächlich bei 145—147°) 0,9 g einer farblosen und etwas scharf riechenden Chlorids. — Das Produkt hatte also die Eigenschaften des Isoprenhydrochlorids. Folglich war Isopren unkondensiert geblieben.

Versuch 21. Es war nun vom erheblichen Interesse festzustellen, wie sich das *beim Erhitzen von para-Kautschuk erhaltene Isopren* verhalten würde.

4 g desselben (Siedep. 36°) und 1 g Natrium wurden im Abwesenheit von Luft 3 Stunden im Wasserbade erhitzt, und der nicht kondensierte Kohlenwasserstoff (1,10 g) abdestilliert, der beim Rektifizieren bei 37—38,5° sott. Nachher wurde der Rückstand im Rohre nach dem Zuschmelzen 24 Stunden auf 125° erhitzt. Es wurden 1,21 g einer balsamartigen und ziemlich klebrigen, ätherlöslichen Substanz sowie 0,5 g eines ätherunlöslichen Produktes erhalten.

Versuch 18. Um die Kondensierbarkeit bei Abwesenheit von Luft in etwas grösseren Mengen (vergl. Vers. 10. S. 84) des rohen, *kurz vorher destillierten* Isoprens zu untersuchen, wurden 40 g eines derartigen Präparates mit 8 g Natriumdraht 3 Tage im Wasserbade erhitzt. Nach Öffnen des Rohrs destillierten unter 759 mm 14 g eines Kohlenwasserstoffs über, der beim Rektifizieren bei 37—40° sott. Nachher wurde es noch warm zugeschmolzen und 24 Stunden auf 125—130° weiter erhitzt. Das Produkt war eine in Äther völlig lösliche, dunkelbraune ölige Masse, die 22,6 g wog.

16 g derselben wurden destilliert, wobei 2,5 g bei 155—200°, 1,9 g bei 200—250°, 9 g bei 250—280° sowie 1 g bei 280—325° übergingen. Die 4,4 g der beiden ersten Fraktionen, die ohne Zersetzung übergingen, wurden von neuem über Natrium destilliert. Dabei gingen vor 158° fast nichts, die Hauptmenge 2 g bei 158—170° und der Rest bei 170—200° über. Die Fraktion 158—170° wurde nochmals destilliert, wobei eine angenehm riechende, fast farblose Flüssigkeit unter 754 mm bei 157—161° überging. Die Analyse zeigte, dass hier ein Gemenge eines Terpens und eines Dihydroterpens vorlag:

0,1524 g gaben 0,4894 g CO_2 (H_2O-Best. ging verloren);
0,2730 » » 0,8758 » CO_2 und 0,3139 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_{16}$:	$C_{10}H_{18}$:	I.	II.
C 88,23 %	86,96 %	87,58 %	87,49 %
H 11,77 »	13,04 »	(12,42 »)	12,56 »

Als auch die höhere Fraktion 250—280° über Natrium destilliert wurde, zerfiel sie in einer Menge kleinerer Fraktionen, die von 90° an bis auf 300° siedeten, ohne dass sich ein konstanter Siedep. irgendwo zeigte.

Der Versuch 18. resultierte also darin, dass die Kondensation des frisch destillierten Isoprens in Abwesenheit von Luft durch Natrium, woran sich auch etwas vom Trimethyläthylen zu beteiligen scheint, ausschliesslich ein ätherlösliches Produkt liefert, worin nur wenig Kautschukartiges vorhanden zu sein scheint. Die balsamartige Konsistenz des Produktes beruht darauf, dass ein bei etwa 160° siedendes Kohlenwasserstoffgemenge sowie grössere Mengen von bei 250—280° siedende Produkte (Sesqviterpene bezw. Diterpene?) entstehen.

Als ein gleicher neuer Versuch mit 30 g eines anderen, *frisch destillierten* rohen Isoprens (Siedep. 35—40°; Spec. Gew. $d\,^{15}_{15} = 0{,}6760$) desselben Ursprungs angestellt wurde, war das Produkt, nach dem Abdestillieren des nicht Kondensierten (13 g vom Siedep. 35—45°), wieder ein dunkler Balsam (12 g). Es gab, im Vakuum destilliert, 1,4 g eines terpenriechenden Destillates. Der Rückstand stellte wieder einen ziemlich leicht flüssigen Balsam dar.

e) Einwirkung des Stehens des Isoprens bei gewöhnlicher Temperatur.

Versuch 35. Dieser wurde ausgeführt, einerseits um die Kondensation im Abschluss von Luft festzustellen, wenn das rohe Isopren nicht kurz vorher destilliert war sondern *längere Zeit* (vom 10 April bis 29 Sept. 1911, wobei $d\,^{15}_{15}$ von 0,6761 auf 0,6832 gestiegen war) *bei niedriger Temperatur in mit Luft teilweise gefülltem Gefäss gestanden* hatte. Andererseits sollte diesmal *die Natur des nicht polymerisierbaren Teils des rohen Isoprens* untersucht werden.

30 g des Isoprens, das auch diesmal aus Terpentinöl bei 500—600° dargestellt worden war, wurden mit 5 g Natriumdraht 3 Tage im Wasserbade und 2 Tage bei c:a 115° erhitzt. Nachher wurde *der nicht kondensierte Kohlenwasserstoff* in einer Menge von 12,5 g (43,5 %) abdestilliert. Es wurden 13 g ätherlöslichen, dunkelbraunen etwas balsamartigen Semikautschuks sowie 4 g eines unlöslichen, zähen, etwas klebrigen und nicht vollständig elastischen Kautschuks erhalten. Es waren also rund 57 %, nämlich etwa 13,5 % des in Äther unlöslichen, 43,5 % des ätherlöslichen Polymerisationsproduktes erhalten. Um die unlösliche Substanz zu reinigen, wurde sie während 4 Stunden mit Aceton gekocht, wobei nur wenig einer lichtgelben, semikautschuk-artigen Masse aufgenommen wurde, ohne dass die Klebrigkeit abgenommen hatte. Das ätherlösliche wurde bei 10 mm destilliert, wobei etwa 0,3 g einer terpenartigen Flüssigkeit bei 40—55° überging. Der extrahierte Semikautschuk war diesmal nicht balsamartig sondern ziemlich fest. Diese Konsistenz nahm in zwei Wochen noch weiter zu.

Man findet also, dass sich *das einige Monate alte rohe Isopren andersartig und viel mehr kautschukähnlich als das frisch destillierte polymerisiert.*

Zur Untersuchung des bei diesem Versuch *nicht polymerisierten Kohlenwasserstoffs*, der bei 37—39° sott, wurden 12 g desselben unter Abkühlen und nach Zusatz von absolutem Äther mit Chlorwasserstoff gesättigt, und das Produkt mit trockner Pottasche entsäuert. Der Äther wurde auf dem Wasserbade entfernt. Das gebildete Hydrochlorid ging bei 84—88° über und siedete bei erneutem Fraktionieren vollständig bei 86—87° unter 772 mm.

0,1618 g gaben 0,2194 g $AgCl$, woraus Cl=33,53 %, gegen 33,28 % für $C_5H_{11}Cl$.

Es lag also tertiäres Isoamylchlorid vor; der an der Polymerisation nicht beteiligte Kohlenwasserstoff war folglich *Trimethyläthylen.*

f) Einwirkung der Zeit des Erhitzens.

Oben (vergl. die Versuche 3, 4 und 5) wurde schon angedeutet, dass die Polymerisation des Isoprenanteils in dem Rohmaterial unter Anwendung von Natrium bei niedrigerer Temperatur (unter 100°) nicht einmal die gewöhnliche ange-

wandte Zeit von drei Tagen zu dauern braucht, um vollständig zu werden, sowie (Versuche 1 und 2) dass ein nachheriges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich nur zur Vermehrung des ätherunlöslichen Teils, d. h. zur Nachpolymerisierung des Semikautschuks, beizutragen scheint [1]). Die folgenden Versuche wurden nun bei etwas höherer Temperatur (im Paraffinbade) angestellt.

Versuch 19. 5 g Isopren (Siedep. 34—38°) und 1 g Natriumdraht wurden in Gegenwart von Luft 24 Stunden auf 130° erhitzt. Der abdestillierte Kohlenwasserstoff wog 1,6 g und siedete bei der Rektifizierung bei 37—38,5° (Druck 759 mm). Es wurden 3 g in Äther löslichen, braungelben Semikautschuks, aber nichts unlösliches erhalten.

Versuch 20 wurde wie der vorangehende ausgeführt, jedoch dauerte das Erhitzen nur 10 Stunden. Die Menge des Semikautschuks war 2,6 g; es entstand nichts in Äther unlösliches. Zurückgewonnen wurden wieder 1,5 g bei 36,5—38° unter 759 mm siedenden Kohlenwasserstoffs.

Hieraus ergiebt sich, dass schon 10 Stunden fast genügen um in der angewandten Probe denselben Polymerisationseffekt hervorzurufen [2]) wie es 24-stündiges Erhitzen tut.

g) Kondensation von feuchtem Isopren.

Da frisch destilliertes trocknes Isopren nur schwer polymerisierbar ist, war es von nicht unerheblichem Interesse, festzustellen, wie man ein derartiges Rohmaterial für den genannten Zweck geeigneter machen könnte. Weil ein Verweilen in geschlossenen Flaschen in Gegenwart von Luft die Kondensierbarkeit erheblich erhöhte, wurde das Roh-

---

[1]) Durch systematische Prüfung der meisten erhaltenen Semikautschukproben von Zeit zu Zeit ergab es sich, dass *die Unlöslichkeit derselben in Äther allmählich zugenommen hatte.*

[2]) Ich möchte hier bemerken, dass ich allerdings der Ansicht bin, dass sich keine ganz allgemeine Regeln über den Verlauf der Polymerisation sowie die Eigenschaften der gebildeten Produkte aufstellen lassen, weil die Zusammensetzung des Rohisoprens, sowie sein auf Art des Aufbewahrens beruhende Gehalt an z. B. den durch Luftoxydation entstandenen kleinen Mengen von Fremdkörpern stark maasgebend sind.

material *vor der Natriumbehandlung mit Wasser und Luft* einige Zeit geschüttelt.

Versuch 23. 5 g frisch destilliertes rohes Isopren, das im Scheidetrichter einige Stunden tüchtig umgeschüttelt worden war, wurden mit 1 g Natrium 3 Tage lang in Abwesenheit von Luft im Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit blieb ziemlich leichtflüssig, so dass die Polymerisation nur als wenig vorgeschritten erschien. Das Rohr wurde deshalb nachher, ohne Abdestillieren des Unkondensierten, auf 110° im Paraffinbad erhitzt. Es wurden 2,4 g einer ätherlöslichen, lichtgelben, balsamartigen und sehr zähflüssigen Substanz sowie 0,3 g eines kautschukartigen, in Äther unlöslichen Körpers erhalten. Der unkondensierte Kohlenwasserstoff, (1 g), der bei 37,5—39° siedete, war wie früher vorher überdestilliert worden.

Versuch 24. Eine Probe von 5 g mit Wasser in Gegenwart von Luft geschütteltem Isopren und 1 g Natrium wurden 1 Tag lang unter Abschluss von Luft *bei etwas erhöhter Temperatur* (125—130°) erhitzt. Es wurde nur Ätherlösliches in Form einer dunkelgelben etwas balsamartigen Substanz (3,1 g) erhalten. Der abdestillierte Kohlenwasserstoff (1,7 g) siedete bei 37—38°.

Wie ersichtlich, giebt die Anwendung von mit Wasser und Luft geschütteltem Isopren *fast dasselbe Resultat* wie das frisch destillierte, nur mit dem Unterschied, dass *immer etwas ätherunlöslicher kautschukartiger Körper entsteht.* Dasselbe ging aus folgendem

Versuch 31 hervor, worin eine etwas niedrigere Temperatur angewandt wurde.

10 g Isopren, das mit Wasser und Luft umgeschüttelt worden war, wurden nachher unter Abschluss von Luft im Paraffinbad 10 Tage auf 60—70° erhitzt. Der abdestillierte Kohlenwasserstoff (3,2 g) sott bei 36,5—38° (748 mm). Dann wurde das Erhitzen 2 Tage lang auf 110—120° fortgesetzt. Es entstanden 5,7 g dunkelbraunen, etwas balsamartigen Semikautschuks sowie 0,12 g in Äther unlöslicher Substanz.

Das Umschütteln mit *reinem Sauerstoff und Wasser* veränderte nur wenig das Resultat. Im

Versuch 28 gaben 5 g derart behandeltes Isopren und 1 g Natrium, 3 Tage ohne Luft im Wasserbad und, nach Abdestillieren von 1,5 g bei 37—38,5° siedenden Kohlenwasserstoff, 1 Tag auf 110° erhitzt, 2,76 g gelbbrauner, ätherlöslicher Semikautschuk und 0,2 g recht klebriges, in Äther unlösliches kautschukartiges Produkt.

h) Polymerisation von rohem Isopren ohne Natrium.

Um die polymerisierende Einwirkung des Natriums festzustellen, war es nötig, die Selbstpolymerisation des rohen Isoprens festzustellen.

Versuch 44. 20 g Rohisopren (Siedep. 35—40°) wurden unter Abschluss von Luft 14 Tage im Wasserbade erhitzt. Aus dem Produkt wurde im Fraktionierkolben 16 g eines bei 35—50° (nach Rektifizieren bei 36—39°) siedenden Kohlenwasserstoffs abdestilliert, nachher bis 120° im Ölbade bei 9 mm erhitzt, wobei kleinere Mengen einer scharf riechenden Substanz übergingen. Im Kolben blieben 3,1 g eines in Äther schwerlöslichen, zähen Semikautschuks, die dem später zu beschreibenden, aus reinem Isopren unter Autopolymerisation erhaltenen Kautschuk glich.

Versuch 41. 20 g eines anderen Präparats vom rohen Isopren aus Terpentinöl bei 500—600° (Siedep. 34—38°), das etwa 6 Monate in mit Luft gefüllter Flasche bei etwa 8—10° gestanden war, wurden im luftfreien Rohr 14 Tage im Wasserbade erhitzt. Der sehr dickflüssige Inhalt wurde aus einem Fraktionierkolben destilliert, wobei zunächst 10 g unkondensiertes Produkt übergingen, das unter 740 mm bei 35—37° über Natrium destillierte. Bei der Vakuumdestillation wurde wieder eine kleine Menge scharf riechender Substanz erhalten. Der Rückstand im Kolben (8,3 g) stellte ganz wie oben eine lichtgelbe, etwas klebrige, zähe, in Äther schwerlösliche Masse dar.

Diese Versuche zeigen, dass entgegen den Angaben anderer Autoren bezw. einiger Patentschriften *auch das unreine, trimethyläthylenhaltige Isopren durch längeres Erhitzen auf eine unter 100° liegenden Temperatur Polymerisation zu kautschukähnlichen Produkten erleidet.* Beim Rohisopren, das frisch destilliert ist bezw. nur kürzere Zeit gestanden hat, ist die Polymerisation geringer, während sie bei dem *durch längeres Stehen »aktivierten» Rohisopren ziemlich vollständig ist.*

Immerhin ist aus den obigen Versuchen ersichtlich, dass *die Polymerisation durch Zusatz von Natrium viel schneller* als sonst und wohl auch hier, wie Harries bei reinem Isopren gezeigt hat [1]), unter Bildung von anderen Kautschukmodifikationen verläuft. Der Umstand, dass diese, wie man in der Technik erfahren haben dürfte, *als Ersatz für*

[1]) Annalen d. Chemie *383*, 189, 217 (1911).

Naturkautschuk weniger geeignet ist, kann aus rein chemischen Standpunkt aus die nachgewiesene katalytische Einwirkung des Natriums nicht schmälern.

e) Polymerisationsversuch beim technischen Isopren mit Natriumoxyd.

Versuch 13. 5 g Isopren (Siedep. 34—37°) und 1 g durch Zusammenschmelzen im Probierröhrchen von 0,5 g Natriumhydroxyd und 0,5 g metallischem Natrium dargestelltes Natriumoxyd wurden in Gegenwart von Luft 18 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Dabei wurden 3 g einer ätherlöslichen Substanz (Semikautschuk) sowie 0,01 g eines in Äther unlöslichen körnigen Körpers erhalten. Um festzustellen, ob der gebildete Semikautschuk nachher durch freies Natrium in eine ätherlöslichen Substanz überführbar wäre, wurden 2 g desselben in Gegenwart von Luft mit Natriumdraht einen Tag auf 120° weiter erhitzt. Es wurde jedoch 1,94 g ätherlösliche Substanz zurückgewonnen, die gewöhnlichem Kautschuk noch etwas mehr ähnelte als dem rohen.

IV. Versuche mit reinem Isopren.

1. Eigenschaften des reinen Isoprens.

Der Kohlenwasserstoff war mit der Isoprenlampe von Hantzsch und Gottlob[1]) aus natürlichem Carven (l-Limonen), das sehr rein von der Firma *Schimmel & C:o* bezogen werden konnte, dargestellt worden. Die Konstanten waren: Siedep. 34—36,5° (die Hauptmenge sott dabei bei 34—36° unter 772 mm). $d\,^{15}_{15}=0{,}6850$.

Beim nochmaligen Rektifizieren wurden folgende Konstanten erhalten: $d\,^{15}_{15}=0{,}6833$, $d\,^{19,5}_{4}=0{,}6803$ (daraus berechnet sich $d\,^{18,5}_{4}=0{,}6811$; Harries giebt für reinem Isopren bei derselben Temperatur 0,6815 an). $i_D{}^{19,5}=51°$; $n_D{}^{19,5}=1{,}41543$, woraus $MR=25{,}08$ (Harries giebt 25,02 an); MR berechnet für C_5H_8 mit 2 Doppelbindungen 24,36.

2. Polymerisation des reinen Isoprens mit Natrium.

Versuch 36. 10 g reines Isopren und 1 g Natriumdraht wurden im luftfreien Rohr 3 Tage im Wasserbade erhitzt.

[1]) Annalen d. Chemie *383*, 228 (1911).

Die ganze Flüssigkeit war nachher zu einer lichtgelben, durchsichtigen Masse erstarrt. Es wurden 1,5 g in Äther unlöslicher, kautschukähnlicher Substanz erhalten. Der Rest, von dem ein Teil vor dem Wägen verloren ging, stellt einen zähen Semikautschuk dar.

Versuch 40. Wie der vorherige ausgeführt, nur wurde nachher noch 1 Tag auf 110—115° erhitzt. In diesem Falle erhielt man nur einen in Äther ziemlich schwerlöslichen, sehr zähen, gelben Semikautschuk.

Versuch 39. Um die Wirkung *einer niedrigeren Temperatur* festzustellen, wurden dieselben Mengen wie in den vorangehenden Versuchen 5 Tage lang auf 60° erhitzt. Alles war polymerisiert worden. Es war ein in Äther nur schwerlöslicher, sehr elastischer und zäher Semikautschuk erhalten, der offenbar noch besser als der vom Vers. 40 war. Ausbeute 10 g. Er liess sich zu einem zähen Vulkanat leicht vulkanisieren.

Dass in den Versuchen 39 und 40 kein, wohl aber in Vers. 36 ein ätherunlösliches Produkt erhalten worden war, könnte vielleicht darauf beruhen, dass die Luft beim letzteren nicht vollständig entfernt worden oder dass sich der in diesem Falle nicht frisch gepresste Natriumdraht mit etwas Oxyd überzogen gewesen wäre.

Versuch 38. Um mich über die katalysierende Wirkung des Natriums zu überzeugen, wurden 5 g desselben reinen Isoprens *ohne Natrium* 13 Tage lang im luftfreien Rohr erhitzt. Es wurden 4 g eines in Äther sehr schwerlöslichen, fast farblosen Produkts erhalten, das nach Harries in Vakuum von flüchtigen Körpern befreit wurde. Das aus der ätherischen Lösung mit Alkohol ausgefällte Produkt stellte nachher einen weissen, zähen nervigen Kautschuk dar.

Versuch 45. Um die Einwirkung *in Gegenwart von Luft* zu prüfen, wurden 2 g reines Isopren und 1 g Natrium nach Zuschmelzen des lufthaltigen Rohres wie in den beiden vorigen Versuchen erhitzt. Es wurden 0,8 g eines äusserst zähen, ätherlöslichen Semikautschuks sowie 0,7 g eines unlöslichen, etwas klebrigen Kautschuks erhalten. — Die Luft scheint demnach die Bildung unlöslicher Produkte (Harze) zu vermitteln.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, war *das für sich erhitzte reine Isopren noch nach 13 Tagen weniger vollständig polymerisiert als nach 3 Tagen in Gegenwart von Natrium. Diesem kommt also eine eminente katalytische Wirkung zu.*

Versuch 43 (mit metallischem Calcium als Katalysator). 5 g reines Isopren und 1 g von dem gepulverten Metall wurden unter Abschluss von Luft 3 Tage im Wasserbade und 1 Tag auf 110—115° erhitzt. Die dickflüssige Masse wurde im Äther aufgenommen und nach dem Abtreiben des Äthers in Vakuum von mitgebildeten Terpenen etc. befreit. Erhalten wurden 2,1 g ätherlöslichen guten Semikautschuks sowie — an der Rohrwänden befestigt — ein in Äther unlöslicher, gelatinierter Körper (0,14 g).

Metallisches Calcium wirkt also katalytisch, aber langsamer als Natrium.

3. Polymerisation mit Metalloxyden.

Versuch 42 (mit Natriumoxyd). 5 g reines Isopren und 1 g des aus Natriumhydroxyd und metall. Natrium bereiteten Oxyds wurden wie im vorigen Versuch erhitzt. Der Rohreninhalt war nachher zu einer festen Masse erstarrt. Es wurden 2,4 g eines im Äther löslichen, sehr zähen, dem Natrium-Kautschuk ähnlichen Semikautschuks sowie 2,4 g eines ätherunlöslichen, gelbgefärbten etwas klebrigen Kautschuks erhalten, der sich beim 4-stündigen Kochen mit $CHCl_3$ nur zu etwa 25% auflöste. Kein unkondensierter Kohlenwasserstoff war übrig geblieben.

Versuch 46 (mit CaO). 5 g Isopren und 1 g frisch pulverisiertes leicht löschbares Calciumoxyd wurden 3 Tage im Wasserbade und 1 Tag auf 110—115° unter Abschluss von Luft erhitzt. Der sehr dickflüssige Inhalt des Rohrs wurde in Äther gelöst, filtriert und nach den Entäthern im Vakuum destilliert. Der Rückstand im Kolben (3,2 g) wurde zur Reinigung aus der Ätherlösung mittels Alkohol als fast weisser, zäher Kautschuk gefällt, der dem durch Autopolymerisierung erhaltenen glich. Auf den Wänden des Rohrs war schon im Wasserbade eine in allen Solventien unlösliche, farblose Masse entstanden (0,12 g), die in Berührung mit Schwefelkohlenstoff enorm zuschwillt.

Versuch 47. (Mit MgO). 5 g reines Isopren mit 1 g Magnesiumoxyd wurden wie früher drei Tage + einem Tag erhitzt. Der dickflüssige Inhalt gab im Wasserbade 0,8 g bei 35—55° siedendes Destillat ab. Der Rest wurde im Vakuum von anderen Polymerisierungsprodukten befreit (2,8 g) und nach Auflösen in Äther mit Alkohol farbloser sehr zäher Kautschuk gefällt.

Versuch 48 (mit ZnO). 3 g reines Isopren und 1 g Zinkoxyd wurden unter Abschluss von Luft wie gewöhnlich 4 Tage erhitzt und das Produkt wie im vorigen Versuch behandelt. Es wurden 0,3 g eines Destillat (bei 35—45° siedend) und 2,5 g Polymerisierungsprodukt erhalten, das den vorigen ähnlich war.

Wie die letztgenannten Versuche ergeben, *üben verschiedene basische Oxyde*, besonders Natrium- und Calciumoxyd eine stark polymerisierende Einwirkung auf Isopren aus.

4. Versuche zur Kondensation von Isopren mit Terpenen.

Diese sind nur orientierender Art, haben jedoch ein erhebliches Interesse, da sie eine Synthese zu Sesqviterpenen bezw. Polyterpenen darstellen könnten. Sie sollen vom mir fortgesetzt werden.

I. 5 g reines spanisches Pinen (l-Pinen) vom Siedep. 155—157° wurden mit 2,5 g reinem Isopren 12 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der schwach trübe Inhalt wurde destilliert. Aus dem Wasserbade ging nichts über, ein Zeichen, dass das Isopren reagiert hatte. Im Vakuum von 30 mm destillierten bei 45—55° 2 g, bei 55—60° 2,3 g. Der dicke Rückstand (1 g) war ziemlich hochmolekular, löste sich in Äther und stellte einen lichtgelben, angenehm riechenden Balsam dar. Er zersetzte sich sogar beim Destillieren im 9 mm-Vakuum.

II. Ein Gemenge von 5 g amerikanisches Terpentin und 2,5 g Isopren wurde in gleicher Art behandelt. Auch hier ging nichts nach dem Erhitzen im Wasserbade über, in Vakuum (von 30 mm) destillierten 4,3 g Terpene (Sp. 48—55°) über. Der balsamartige Rest wog 0,7 g.

III. 5 g Dipenten und 2,5 g Isopren gaben, ähnlich behandelt, ein Produkt, woraus 4,2 g unveränderten Terpens bei 65—70 (unter 30 mm) übergingen. Der dicke Rest wog 1 g.

V. Vulkanisationsversuche mit dem Semikautschuk.

Derartige Versuche wurden mit sämtlichen aus reinem Isopren sowie mit einigem aus Rohisopren dargestellten Proben, und mit den von Harries beschriebenen ähnlichen Versuchen vorbildlich angestellt.

Ein kleines Probierröhrchen wurde 3—5-mal in eine konz. Chloroformlösung der zu untersuchenden Polymerisationsprodukte eingetaucht. Nachdem es somit mit einem dünnen Kautschukhaut überzogen war, wurde es eine Weile

zum Trocknen hingestellt und darauf in eine Lösung von 2,5 g Schwefelchlorür in 100 g Schwefelkohlenstoff eingetaucht. Die Vulkanisierungsmittel wurde dann mit Äther weggewaschen, worin das Röhrchen schliesslich eingetaucht wurde. Nachher stellte man es zum Trocknen hin. Der vulkanisierte Haut wird schliesslich mit Talkum eingerieben und kann ohne Schwierigkeit abgezogen werden, vorausgesetzt dass er in der Vulkanisierungsflüssigkeit genügend lange verweilt sowie ordentlich getrocknet hatte.

Als schnell vulkanisierbar zeigten sich die Proben 38 (autopolymerisiert), 43 (mit met. Calcium), 46 (mit CaO), 47 (mit MgO) sowie 48 (mit ZnO polymerisiert).

38 und 43 wurden 10—15 Sekunden, die drei übrigen nur 5 Sek. eingetaucht. Wenn sie längere Zeit als diese darin verblieben, so wurden sie weniger haltbar und elastisch. Die Probe 46 gab jedoch kein völlig elastisches Produkt, vielleicht weil sie aus trübem, oxydhaltigem Äther ausgefällt worden war und auch etwas Oxyd einschloss.

39 (mit Na bei 60° dargestellt) darf eine ganze Minute in der Vulkanisierungsflüssigkeit gelassen werden und giebt ein recht elastisches Produkt, das vor dem Abziehen ordentlich getrocknet werden muss, weil es sonst etwas klebrig wird. — 40 (mit Na bei höherer Temp.) sowie 42 (mit Na_2O) waren in Schwefelkohlenstoff viel leichter löslich und daher schwerer vulkanisierbar. Die Operation liess sich jedoch in der Weise durchführen, dass das Rohr erst nur 2 Sekunden in die Flüssigkeit eingetaucht, dann ordentlich getrocknet wurde. Schliesslich konnte die somit fixierte Probe 45—60 Sekunden in der Flüssigkeit verweilen. Jedoch war dann der erhaltene Haut nicht besonders elastisch bezw. wiederstandskräftig.

Weil die mit technischem Isopren angestellten Versuche früher ausgeführt worden, als die Abhandlung von Harries[1]) erschien, worin die Vulkanisation der synthetischen Kautschuke beschrieben worden war, blieben derartige Ver-

---

[1]) Annalen d. Chemie *383*, 194 (1911).

suche mit der aus diesem Rohmaterial gewonnenen Produkten nicht ausgeführt. In einigen späteren Darstellungen über Produkte dieser Art wurden entsprechende Vulkanisierungen angestellt. Es zeigte sich dabei folgendes.

Der Prozess war im allgemeinen, wegen der Leichtlöslichkeit der Produkte, in Schwefelkohlenstofflösung nicht ausführbar. Besseren Erfolg hatte die Operation bei Anwendung einer 1-proz. Lösung von Schwefelchlorür in Chloroform. Je nach der Dicke der Haut auf dem Probierrörchen wurden die Proben 10—20 Sekunden in der neuen Vulkanisierungsflüssigkeit eingetaucht. Beim längeren Verweilen hierin wurden sie fast hornartig. Elastische Produkte entstanden besonders aus dem autopolymerisierten technischem Isopren (Vers. 41) sowie aus den von diesem mit *CaO* erhaltenen Semikautschuk, während die Operation weniger gut gelang mit den Polymerisationsprodukten von technischem Isopren mit *MgO* sowie *ZnO*. Dass das Resultat hier im allgemeinen weniger gut gelang, könnte darauf beruhen, dass statt Schwefelkohlenstoff Chloroform als Lösungsmittel für das Schwefelchlorür angewandt worden war.

Kap. III. Versuche mit *n*-Pentan aus Petroleum.

1. Historisches.

Die Untersuchung über das im Petroleum vorhandene Normalpentan verfolgte hauptsächlich denselben Zweck wie die Arbeit über Isopentan, nämlich eine Orientierung über seine Verwandlung in die Monochloride und Alkohole auszuführen. Die Versuche in dieser Richtung haben indes, wie wir gleich bemerken, lange nicht die Ausführlichkeit wie diejenigen in der Isopentanreihe erhalten.

Nach Pelouze und Cahours[1]) enthält das amerikanische Erdöl nur das bei 30° siedenden Isopentan, während Warren[2]) richtig angegeben hat, dass in demselben zwei Pentane enthalten sind, von denen das eine bei 30°, das andere bei 37° siedet. Auch Schorlemmer fand[3]) in dem leichten Öl des Cannelkohlteers nur ein bei 35° siedendes Pentan auf und glaubte zunächst[4]), dass sein daraus durch Chlorieren erhaltene Monochlorpentan und der durch Ersatz des Chlors des letzteren gegen Hydroxyl dargestellte Alkohol einheitlich sowie mit den entsprechenden Körpern der Fuselölreihe identisch wären. Später wurde letztere Angabe von ihm[5]) als irrig erkannt, als er nämlich im amerikanischem Petroleum zwei Pentane auffand. Dasselbe zeigte ich[6]) bezüglich des russischen Petroläthers. In letz-

[1]) Ann. chim. phys. [4] *11*, 1.

[2]) Chem. News *13*, 98 (1866).

[3]) Annalen d. Chemie *125*, 103 (1863).

[4]) Proc. roy. Soc. *15*, 13 (1864); Jahresber. *1866*, 526.

[5]) Annalen d. Chemie *161*, 268 (1872).

[6]) Öfversigt af Finska Vet.-soc:s förh. *38* (1896).

terer Arbeit giebt Schorlemmer an, dass durch Einwirkung von Chlor auf ein von ihm aus Steinöl isolierten, bei 37—39° siedenden Pentan, von dem er über grössere Mengen verfügte, ein Rohchlorid gewonnen wurde, das bei 95 und 110° siedete; die Hauptmenge destillierte ziemlich konstant bei 100—102°. Bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf dem Rohchlorid erhielt er ferner ein bei 39—40° siedendes Pentylen (Amylen) und zwischen 135—145° siedende Pentylacetate. Letztere lieferten schliesslich beim Verseifen Alkohole, die sich durch Fraktionieren leicht in einen bei 120 bis 122° und einen zwischen 134—137° siedenden Anteil trennen liessen. Unter Beachtung der unten angegebenen Siedepunkte der nunmehr bekannten, z. T. auf dem Wege der Synthese erhaltenen Alkohole der beiden Pentane sowie der ihrer Derivate, lässt sich schon aus den von Schorlemmer angegeben Konstanten schliessen, dass er den einen sekundären Alkohol des *normalen* Pentans sowie den primären Alkohol desselben Kohlenwasserstoffs unter Händen gehabt hatte:

	Siedep. der primären Derivate des *n*-Pentans:	der sekundär-unsymmetrischen Derivate:	der sekundär-symmetrischen Derivate:
Chlorid ...	106,6°	103—105°	103—105°
Acetat	148,4°	133—135°	132°
Alkohol ...	137°	118,5—119,5°	116,5°

Hierbei sei auf die auffallende Gleichheit der Siedepunkte dieser letzteren sekundären Reihen von Derivaten des normalen Pentans hingewiesen. Tatsächlich ergiebt sich aus der Darstellungsweise der beiden Alkohole kein sicherer Anhalt für ihre Struktur. Der normale *unsymm. sekundäre* Alkohol wurde von Wurtz[1]), aus dem durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Allyljodid entstehenden Amylen, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH = CH_2$ in der Weise dargestellt, dass das daraus durch Addition von Jodwasserstoff erhaltene Jodid, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CHJ . CH_3$, in ätherischer Lösung mit Silberacetat, bei 24-stündiger Einwirkung bei gewöhnlicher

[1]) Ann. d. Chemie *148*, 132 (1868).

Temperatur in das Acetat übergeführt, und daraus durch Verseifen der Alkohol (Siedep. 118,5—119,5°) gewonnen wurde. Hierbei konnte keine Umlagerung stattfinden.

Der *symm. sekundäre Alkohol* wurde seitens Wagners und Saytzeffs [1]) durch Einwirkung von Zink auf Äthyljodid und Ameisensäureester dargestellt, und daraus wurde mittels PCl_5 das Chlorid (Siedep. 103—105°) in kleiner Menge erhalten. Silberacetat und Essigsäure führen dieses in das Acetat über. Aus dem synthetischen Diäthylcarbinol wurde mittels Äthyljodids das entsprechende Jodid dargestellt, das mit Kali behandelt ein bei 36° (unter 741 mm) siedendes Amylen, $CH_3 . CH_2 . CH{=}CH . CH_3$, liefert. Als Jodwasserstoff an dieses addiert, und das Jodid mit Bleioxyd und Wasser gekocht wurde, entstand ein bei 118,5° siedender Alkohol, den die Autoren als den unsymmetrischen sekundären Alkohol, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH(OH) . CH_3$, ansprachen. Das daraus in kleiner Menge erhaltene Chlorid zeigte denselben Siedep. 103—105° wie das symmetrische Chlorid. — Nun ist es einleuchtend, dass die Addition von HJ an das Amylen auch zu den symmetrischen Jodid führen kann, und es ist wenigstens anzunehmen, dass die beiden Jodide, $CH_3 . CH_2 . CHJ . CH_2 . CH_3$ bezw. $CH_3 . CH_2 . CH_2 CHJ . CH_3$, gleichzeitig entstehen. Andererseits findet die Einwirkung von PCl_5 oft unter intermediärer Wasser abspaltung und Wiederanlagerung von Chlorwasserstoff statt. Ich finde daher wenigstens die Siedepunktsangaben für die sekun dären Chloride weniger zuverlässig.

Dagegen ist kein Zweifel darüber vorhanden, dass die beiden von Schorlemmer aus dem Rohchlorid von den bei 37—39° siedenden Petroleumpentan erhaltenen Alkohole (s. o.) der *normalen* Reihe angehörten. Aus dem bei 134—137° siedenden Alkohol wurde nämlich normale Valeriansäure, aus dem vom Siedepunkt 120—122° ein Keton erhalten, dessen Siedepunkt 102—105° mit dem des Ketons übereinstimmt, das durch Destillieren eines Gemenges von Calciumacetat und Calciumbutyrat entsteht. Dass Schorlemmer seinem Keton die Konstitution $CH_3 . CO . CH_2 .$

[1]) Ann. d. Chemie *175*, 351 (1875); *179*, 321 (1875).

$CH_2 . CH_3$ beilegte, war von ihm darauf gestützt, dass es bei der Oxydation mit Chromsäure, Essigsäure und Propionsäure lieferte, wobei er allerdings nicht in Betracht gezogen hat, dass auch Diäthylketon dieselben Oxydationsprodukte liefern müsste. Hier bleibt also wieder ein Einwand bezüglich der Konstitution des von ihm erhaltenen sekundären Alkohols bezw. des zugehörigen Chlorids bestehen.

Obige Bemerkungen habe ich hier etwas ausführlicher darlegen müssen, weil die Hauptmenge des aus dem *n*-Pentan des Petroleums erhaltenen Chlorids nicht, wie nach aus den Litteraturangaben zu erwarten, bei 103—105° sondern bei 96—98° siedete. Dies konnte nämlich nicht darauf beruhen, dass das zu meiner Verfügung stehende *n*-Pentan grösstenteils aus Isopentan bestand, unter dessen Chloriden das eine primäre, von der Konstitution $\frac{CH_2Cl}{CH_3} > CH . CH_2 . CH_3$, bei 97—99° siedet. Dies war bei der viermaligen sorgfaltigen mit angewandten F a g e r l i n d'schen Perlenkolonne nicht möglich. Dass das angewandte *n*-Pentan höchstens einige Prozente von Isopentan enthalten konnte, geht übrigens aus den Gewichten der bei dieser vierten Fraktionierung erhaltenen Anteile des angewandten Petroläthers hervor, die nachstehend nochmals (vergl. S. 39) unter Weglassen der niederen und höheren Fraktionen anführe:

Fraktion	20—25°	10 g	
»	25—28°	35 »	
»	28—30° (Isopentan)	1,255 »	
»	30—33°	290 »	
»	33—35,5°	405 »	
»	35,5—40° (*n*-Pentan)	1,275 »	(haupts. bei 37—39° sied.)
»	40—45°	17 »	

2. Derivate aus *n*-Pentan des Petroleums.

a) Chlorieren des *n*-Pentans.

650 g dieses bei 35,5—40° siedenden Normalpentans wurden in der S. 13 beschriebenen Weise, unter Einleiten

des aus 90 g $KMnO_4$ auf je 100 g des Kohlenwasserstoffs mit konz. Salzsäure entwickelten Chlors in die Dämpfe des siedenden Kohlenwasserstoffs chloriert. Nach dem Abdestillieren der vor 70° übergehenden Anteile resultierten 400 g Rohchlorid, das aus dem Ölbade fraktioniert, in folgender Weise destillierte (Reihe I., während Reihe II. die beim erneutem Destillieren der Fraktion 2) erhaltenen Anteile bedeutet):

I.		II.		
1) 70—90°	5 g	4) bis 90°	5 g	
2) 90—100°	248 »	5) 90—96°	16 »	
3) Rückstand	128 »	6) 96—98°	182 »	$d^{15}_{15} = 0{,}8781$
	381 g	7) Rückstand	40 »	
			242 g	

Die Rückstände 3) und 7), zusammen 168 g, wurden weiter fraktioniert:

8) bis 100°	4 g		12) 120—130°
9) 100—105°	9 »	Siedep. der grössten Menge c:a 106°; $d^{15}_{15} = 0{,}8954$	13) 130—140°
10) 105—110°	59 »		14) 140—150°
11) 110—120°	8 »		15) 150—160°
			Rückstand

Hieraus ergiebt sich, dass von den Monochloriden hauptsächlich zwei entstanden waren, indem die Hauptmenge 182 g bei 96—98° siedet, und die zweitgrösste Menge bei etwa 106°. Die letztere entspricht dem von Lieben und Rossi[1]) synthetisch dargestellten Monochlorid $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2Cl$, dessen Siedepunkt als bei 106,6° liegend beobachtet wurde.

b) Das bei 96—98° siedende *n*-Pentylchlorid.

Um einigen Aufschluss über die Natur des bei 96—98° siedenden Hauptproduktes (Fraktion 6) zu gewinnen, wurde das Acetat sowie der zugechlorige Alkohol daraus dargestellt. Eine *Chlorbestimmung* zeigte, dass das Produkt einen Chlor-

---

[1]) Ann. d. Chemie *159*, 70 (1871).

gehalt von 33,34 % statt des für $C_5H_{11}Cl$ berechneten von 33,27 % enthielt.

Zur Darstellung des zugehörigen Acetats wurden 40 g dieses Chlorids (Siedep. 96—98°) mit Kaliumacetat und Eisessig 8 Stunden auf 190—200° erhitzt. Es wurden 36 g Reaktionsprodukt gewonnen, wobei die relativ geringe Ausbeute auf das unvermeidliche Verdampfen eines mitgebildeten, bei 36—36,5° siedenden Amylens zurückzuführen ist. Von den folgenden Fraktionen wär 1) aus dem Wasserbade, die übrigen über freiem Feuer destilliert:

1)	37—40°	6,2 g
2)	40—90°	3,8 »
3)	100—130°	2,6 »
4)	130—136°	18,0 »
5)	136—142°	2,0 »

c) Das erhaltene Amylen und sein Dibromid.

Die Fraktionen 1) und 2) wurden aus dem Wasserbade umfraktioniert. Die Hauptmenge (8,5 g) ging (unter 744 mm) bei 36—36,5° über; $d\,^{15}_{15}=0{,}6525$.

Von den beiden bekannten normalen Amylene siedet $CH_3 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH{=}CH_2$ nach Schorlemmer[1]) bei 39—40°, $CH_3 \,.\, CH_2 \,.\, CH{=}CH \,.\, CH_3$ nach Wagner und Saytzeff[2]) bei 36° (unter 748 mm). Dem Siedepunkt nach würde also letzteres Amylen vorliegen. Um seine Natur als Amylen festzustellen, wurde das *Dibromid* dargestellt:

In 3 g des rektifizierten Amylens wurde im Eisessig auflöstes Brom unter Abkühlen eingetröpfelt, bis die zunächst momentan abgefärbte Lösung einen Stich ins Rothe erhielt. Verbraucht wurden von der in einem ccm 0,5297 g *Br* enthalten den Lösung 12,9 ccm, entsprechend 6,833 g *Br* statt berechn. 6,857 g. Das im Äther aufgenommene und mit schwefliger Säure abgefärbte Bromid (9,6 g) wurde nach dem Waschen und Trocknen bei 11—12 mm destilliert,

---

[1]) Ann. d. Chemie *161*, 269 (1872).

[2]) Ann. d. Chemie *175*, 373 (1875); *179*, 302 (1875).

wobei die Hauptmenge bei 66—68° destillierte (Analyse I.). Nachher ging das Dibromid unter gewöhnlichem Druck (759 mm) ohne merkbare Zersetzung bei 158—159 (Analyse II.), sowie nach erneuten Waschen mit Soda und sehr vorsichtigem Destillieren bei derselben Temperatur über (Analyse III.):

I. 0,3380 g gaben 0,5428 g $AgBr$;
II. 0,2022 » » 0,3270 » »
III. 0,1602 » » 0,2610 » »

Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ 69,55 %
Gefunden I. 68,34 %, II. 68,82 %, III. 69,33 %.

Der Siedepunkt des erhaltenen Amylens liegt dem des Trimethyläthylens sehr nahe. Da auch das angewandte, bei 96—98° siedende Pentanchlorid, seinem Siedepunkt nach aus dem Isoamylchlorid $\frac{CH_3}{CH_2Cl}{>}CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_3$ (Siedep. 96—99°) bestehen könnte, das wie die anderen Isoamylchloriden bei der HCl-Abspaltung Trimethyläthylen liefert, so ist die Frage wichtig, zu entscheiden, ob das obige Dibromid mit dem Trimethyläthylenbromid identisch ist. In der S. 59 ausgeführten Untersuchung über den Siedepunkt einer grössere Menge Trimethyläthylenbromid wurde nun festgestellt, dass dieses unter demselben Druck (12 mm) bei 56—59° siedet, wie das obige Bromid (11—12 mm) den Siedepunkt 66—68° zeigt. Hieraus folgt, dass in dem von uns jetzt erhaltenen, bei 36—36,5° siedenden Produkt ein reines Präparat eines normalen Amylens vorliegt, das wahrscheinlich die Struktur $CH_3 \,.\, CH_2 \,.\, CH{=}CH \,.\, CH_3$ hat. Schon hieraus ergiebt sich *dass das von uns erhaltene, bei 96—98° siedende Amylchlorid der normalen Reihe angehört.* Dasselbe geht auch aus der Untersuchung des als Hauptprodukt bei unserem Versuch gebildeten Acetats hervor.

d) Acetat und Alkohol aus dem *n*-Pentylchlorid.

Die Fraktion 100—130° (vergl. S. 102) ergab beim erneutem Fraktionieren 1,1 g bei 100—130° und 1,2 g bei 130—134°. Das Endresultat des Versuchs war also:

bei	36—36,5°	8,5 g
»	100—130°	1,1 »
»	130—136°	19,2 »
»	136—142°	2,0 »

Die obigen 19,2 g der bei 130—136° übergehenden Fraktion siedeten hauptsächlich bei 132—135°. Das spec. Gewicht des bei 133—136° siedenden Anteils war d^{15}_{15} 0,8717. Letztere wurde analysiert:

0,2054 g gaben 0,4884 g CO_2 und 0,2042 g H_2O:
Berechnet für $C_7H_{14}O_2$: C 64,61 %; H 10,77 %
Gefunden: » 64,85 » ; » 11,12 »

Zur Verseifung wurden etwa 19 g des Esters mit 20 g in wenig Wasser gelösten Kali sowie 200 g Alkohol durch 3-stündigem Kochen verseift. Beim Destillieren ging viel Pentylalkohol mit den Spritdämpfen über. Der mit Wasser versetzte Rückstand gab nach Sättigen mit Kochsalz an Äther 18 g ab, woraus im Wasserbade 10 g Äther und Alkohol übergingen. Nach dreimaligem Fraktionieren über freiem Feuer wurden etwa 2 g einer bei 118 bis 121° siedenden Hauptfraktion erhalten, die durch zweimaliges Destillieren über wenig Natrium entwässert und dann analysiert wurden:

0,1916 g gaben 0,4762 g CO_2 und 0,2394 g H_2O.
Berechnet für $C_5H_{12}O$: C 68,09 %; H 13,75 %.
Gefunden: » 67,76 » ; » 13,88 »

e) Schlussätze hieraus.

Da kein vom Isopentan sich herleitende Alkohol bei 120° oder etwas darunter siedet, so *bilden die obigen Resultate einen weiteren Beweis dafür, dass sich das bei 96—98° siedende Monochlorid aus normalen Pentan sich herleitet.*

Ferner bestätigt die ganze obige Untersuchung die früher (s. o. S. 10) ausgesprochene Ansicht, dass Mabery und

Hudson[1]) bei seinen Untersuchungen über amerikanische Petroleumpentane keine Isopentanverbindungen, sondern Normalpentanderivate, unter Händen gehabt haben. Zu dem a. a. Seite Ausgeführten sei nach folgender Vergleich zwischen die vom den Genannten angegebenen und die von mir aus Normalpentan erhaltenen Produkte gegeben:

Mabery und Hudson:

Chlorid,	$C_5H_{11}Cl$:	Siedep. 98°; d_{18} 0,8750
Acetat,	$C_5H_{11}O \,.\, C_2H_3O$:	» 134—135°
Alkohol,	$C_5H_{11}OH$:	» 117—120°

Aschan:

Chlorid,	$C_5H_{11}Cl$:	Siedep. 96—98°; $d\,^{15}_{15}$ 0,8771
Acetat,	$C_5H_{11}O \,.\, C_2H_3O$:	» 133—135°
Alkohol,	$C_5H_{11}OH$:	» 118—121°

Folglich sind unsere in dieser Arbeit ausgeführten, im Kap. II. beschriebenen Versuche über die Synthese der Isoamylalkohole aus dem Isopentan tatsächlich die ersten über das Thema.

3. Amylen und Acetat bezw. *n*-Pentylalkohol aus dem rohen *n*-Pentylchlorid.

Dieser orientierende Versuch wurde angestellt, um festzustellen, wieviel von den beiden Hauptprodukten bei der Behandlung mit Natriumacetat *in alkoholischer Lösung*, also im Vergleich mit dem gleichen Versuch in der Isopentylreihe (S. 24), entstehen. Ein Versuch in kleinem Maasstab mit einem bei 93—108° siedenden Rohchlorid zeigte zunächst, dass es schon bei 3-stündigem Erhitzen im Einschlussrohr mit der anderthalbfachen Menge wasserfreiem Natriumacetat und etwa derselben Menge 96-proz. Alkohol auf 160° sein ganzes Chlorgehalt abgiebt. In der aus Zusatz von Wasser erhaltenen Salzlösung wurden sogar 103 % Chlor aufgefun-

[1]) Chem. Zentralbl. 1897 I, 967; Ref. nach Amer. chem. journ. 9, 243 (1897).

den; wahrscheinlich war der Mehrbetrag auf einen geringen Gehalt von Dichloriden in dem Ausgangsmaterial zurückzuführen.

Es wurden nun 80 g rohes *n*-Pentylchlorid der obigen Siedepunkt ($d\,^{15}_{15}=0{,}8064$), 120 g wasserfreies Natriumacetat (etwa 2 Mole), 106 g 96 proz. Alkohol und 16 ccm Wasser, das Ganze auf 3 Einschlussröhren verteilt, 24 Stunden auf 170—180° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wurde zur Auflösung der Salze mit Wasser versetzt, worauf die Esterschicht absepariert, und zur Entfernung des Alkohols 5-mal mit Kochsalzlösung gewaschen. Die Waschwasser wurden 4-Mal mit Äther ausgezogen, um Amylalkohole aufzunehmen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther unter Anwendung eines Dephlegmators von G l i n s k y aus dem Wasserbade abdestilliert. Der 60 g wiegende Rückstand wurde mit der gleichfalls getrockneten Esterschicht (85 g) vereinigt und das Ganze unter 761 mm Druck fraktioniert:

1) 30—40°	19 g	(Amylen; haupts. Siedep. 33—35°	7) 125—137°	10 g	Amylester; haupts. Sp. 130—135°
2) 40—65°	ein paar Tropfen				
3) 65—80°	64 g	Essigester und Äthylalkohol	8) 137—150°	7,5 »	Amylester u. Amylalkohol
4) 80—90°	27 »				
5) 90—110°	1 »		9) 150—200°	0,5 »	
6) 110—125°	—		Rückstand	etwa 1,0 g	

Die Siedepunkte der möglicherweise auftretenden Körper (Äthylacetat siedet bei 76°) sind folgende:

Amylene:	Acetate:	Alkohole:	Chloride:
prim. 39—40°;	primäres 148,4°;	primärer 137°;	106°;
sekund. 36°;	sek.-unsymm. 133—135°;	sek.-unsymm. 118,5°;	96—98° [1]);
	sek.-symm. 132°;	sek.-symm. 116,5°;	103-105° [1])

Bei der Rektifikation der Fraktion 1) über Natrium ging sie bei 34—38° über. Die Fraktionen 3), 4) und 5), welche sämmtlich Chlorreaktion zeigten, wurden mit einer 50-proz. Calciumchloridlösung behandelt, über Nacht mit festem

[1]) Wie schon oben angegeben (S. 99 ff.), ist der Siedep. der beiden sekundären *n*-Amylchloride unsicher, worüber erst eine demnächst vorzunehmende Untersuchung entscheiden kann.

Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert, wobei folgende Fraktionen, die mit den entsprechenden früheren vereinigt wurden, erhalten wurden:

50—73°	0,75 g	90—110°	5,7 g
73—80°	3,55 »	110—125°	3,0 »
80—90°	6,60 »	125—137°	3,0 »

Das Resultat des Versuchs war also folgendes:

a)	34—38°	19 g	f)	110—125°	3,0 g
b)	40—73°	0,75 »	g)	125—137°	13,0 »
c)	73—80°	3,55 »	h)	137—150°	7,5 »
d)	80—90°	6,60 »	i)	150—200°	0,5 »
e)	90—110°	5,70 »		Rückstand	1,0 g

Dies beträgt ungefähr:

a)	19 g	Amylen entsprechend.........	28,9 g Chlorid
c)	3,6 »	Essigester	
4) u. 5)	12,3 »	unverändertes Chlorid.........	12,3 » »
6), 7) u. 8)	23,5 »	Ester+Alkohol, entspr....	22,4 » »
			63,6 g oder 79,5 % vom Ausgangsmaterial

Dass soviel Chlorid unverändert geblieben ist, dürfte auf den etwas zu grossen Wassergehalt des zur Entchlorung angewandten Alkohol zurückzuführen sein. Der Umstand, dass sich eine Ausbeute von nur rund 80 % herausgestellt hat, könnte darauf beruhen, dass ein Teil des Amylens sowohl beim Abdestillieren des Äthers wie auch bei dem Waschen bezw. Umschütteln verloren gegangen ist.

Folgende Esterbestimmungen wurden in den Fraktionen g) und h) ausgeführt.

2,0450 g der Fraktion 125—137° wurden mit 40 ccm $n/2$ Kalilösung gekocht, wobei 28,46 ccm verbraucht wurden. Dem entspricht 1,5275 g Ester, oder in der ganzen Fraktion 9,8 g. 2,1040 g der Fraktion 137—150° wurden mit 40,9 ccm $n/2$ Kalilösung gekocht, wobei 29,2 ccm verbraucht wurden. Dem entspricht 1,6037 g Ester, und in der ganzen Fraktion 5,7 g.

Aus 60 g rohen n-Pentylchlorid waren also zusammen 15,5 g Amylacetat und 5,0 g Amylalkohol entstanden. In

Anbetracht der ungenügenden Reinheit des Chlorids, sowie dass ein nicht unbeträchtlicher Teil des Chlorids (12,3 g) wegen ungenügender Entchlorung an der Reaktion nicht teilnahm, ist die Ausbeute am den beiden Amylverbindungen von 20,5 g gar nicht schlecht. Da das nicht verbrauchte Chlorid natürlich dem beständigsten *n*-Pentylchlorid (wohl dem primären) entspricht, der nur sehr wenig oder gar kein Amylen liefern würde, so ist anzunehmen, dass dieses Chlorid, wenn die Reaktion vollständig gewesen wäre, fast nur Amylacetat bezw. Amylalkohol, wahrscheinlich gleich seinem eigenem Gewicht, gegeben hätte, wodurch in dem Falle die Ausbeute an den beiden letztgenannten Produkten auf in Allem 32 bis 33 g, d. h. wenigstens 50 % vom Gewichte des angewandten Rohchlorids, veranzuschlagen wäre.

Kap. IV. Untersuchung der Petroleumfraktion 10—12°.

1. Historisches.

Im Jahre 1863 teilten Pelouze und Cahours[1]) mit, dass sie bei den Rektifizierung eines im Frankreich im Handel vorkommenden amerikanischen Erdöls eine leichtbewegliche, bei 5 bis 10° siedende Flüssigkeit erhielten, die bei der Chlorierung ein bei 64—68° siedendes Produkt von der Zusammensetzung C_4H_9Cl lieferte. Sie betrachteten es als Chlorbutyl und schlossen also daraus, dass der flüchtigste Teil des Erdöls Butylwasserstoff (Butan) enthält.

Mabery und Hudson[2]) isolierten später aus Rohpetroleum von Pensylvanien ein bei —10° bis +2° siedendes Destillat, woraus sie nach Fraktionieren einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Butans (mit d_0=0,6029) abschieden. Durch Chlorieren im diffusen Licht erhielten sie ein bei 68—69° siedendes Monochlorbutan (d_{24}=0,8690), das sie ferner in Isobutylacetat (Siedep. 116°), Isobutylalkohol (Siedep. 107—108°) sowie Isobutylsulfid (Siedep. 172°) überführten. Sie schlossen daraus, dass das Isobutan des Petroleums bei etwa 0° siedet.

In einer kurzen Notiz giebt ferner Markownikow[3]) an, dass sein Schüler Kossatkin aus Naphta, womit er offenbar russischen Petroläther meint, einen um 9° ziemlich konstant siedenden Kohlenwasserstoff ausgeschieden hat. Da dieser von starker Salpetersäure »meistens ungelöst

[1]) Annalen der Chemie *127*, 194 (1863); *129*, 90 (1874).

[2]) Chem. Zentralbl. *1897* I, 967. Ref. nach Americ. chem. journ. *19*, 243 (1867).

[3]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. *32*, 1449 (1899).

geblieben ist», findet er es als ziemlich wahrscheinlich, dass hier quaternäres Pentan (Tetramethylmetan), $C(CH_3)_4$, vorliegt, das nach L w o f f bei 9° siedet.

Bei der Fraktionierung grösserer Mengen niedrig siedenden Petroläthers unbekannter Herkunft, das als »*Rohpentan*», »*Hexan*» (zur Darstellung des für Beleuchtungszwecke um etwa 1910 häufig angewandten »Benoidgases»), und »*Rhigolen*» (76 % gehen bei 21—41° über; das Destillat hat das spez. Gew. d_{15}=0,650) in den Handel geht, wurden mehrmals bei niedriger Temperatur siedende Anteile isoliert, die bei 10—14°, und anscheinend konstant übergingen. Aus etwa 12 kg von obigen »Handelshexan» wurden so nach mehrmaligem Fraktionieren mittels einer etwa 80 cm hohen F a g e r l i n d'schen Perlenkolonne etwa 500 g dieser Fraktion gesammelt. In der Tat dürfte der Siedepunkt etwas niedriger gelegen haben, weil ein Überhitzen der absiedenden Gase durch die immerhin hohe Lufttemperatur nicht vermieden werden konnte.

Ich glaubte, dass hier M a r k o w n i k o w s Tetrametylmetan des Petroleums vorliegen würde. Auch an Cyklobutan, C_4H_8, das nach W i l l s t ä t t e r bei 11—12° siedet, wurde anfangs gedacht, da seine höheren Ringhomologe in den verschiedenen Rohpetroleumen vorkommt. Da die von uns erhaltene Fraktion das spez. Gew. d_0=0,6038 zeigte — eine Bestimmung, die wegen der niedrigen Temperatur mit viel Schwierigkeiten verbunden war —, während Cyklobutan die gleiche Konstante d_4^0=0,7038 hat, so war allerdings diese Möglichkeit ziemlich unwahrscheinlich. Da also in unserem Material ein ganz anderer Kohlenwasserstoff als der von M a b e r y und H u d s o n untersuchte vorzuliegen schien, so wurde eine Chlorierung zur Entscheidung seiner Identität ausgeführt.

2. Die Chlorierung.

Wegen der niedrigen Temperatur war vorauszusehen, dass die Chloreinwirkung viel Schwierigkeiten bieten würde. Einerseits war zu befürchten, dass sie nur sehr langsam

gehen würde. Andererseits müsste mit dem bei der Reaktion entwickelten Chlorwasserstoff viel von dem sehr niedrig siedenden Kohlenwasserstoff dampfförmig mitgeschleppt werden, so dass die Ausbeute auch in dieser Weise geschmälert werden würde.

Ich war deswegen bedacht, die Chlorierung, wie dies z. T. beim Isopentan geschah, in Gegenwart von Wasser durchzuführen. Teils könnte dadurch die Reaktion bei dem feuchten Kohlenwasserstoff leichter stattfinden, teils müsste der Chlorwasserstoff von dem Wasser verschluckt werden, und die erwarteten Verluste dadurch eine erhebliche Verminderung erleiden. Dieses Verfahren ist früher in der alicyklischen Reihe von Rudewitsch[1]) angewandt worden; für Paraffine ist es nur in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gekommen. Da die Cykloparaffine mehr den Benzolen als den Grenzkohlenwasserstoffen gleichen, war der erwünschte Effekt keineswegs sicher zu erwarten.

Das neue Verfahren zeigte sich indes auch hier sehr vorteilhaft. Ich verteilte die zu chlorierende Menge auf drei mit einander in Verbindung stehende Waschflaschen aus Glas mit oben eingeschliffenen Zu- und Ableitungsröhren. Der Kohlenwasserstoff war mit etwas Wasser unterschichtet, worin das Zuleitungsrohr eintauchte. Die drei Waschflaschen standen in je ihrem Kühlgefäss mit Eiswasser. Das Ableitungsrohr der letzten Flasche war aufwärts gebogen und mit einer Erweiterung versehen, die mittels Korkverschluss mit dem Rohr eines Schlangenkühlers verbunden war, dessen Gefäss mit Eis und Kochsalz gut gekühlt wurde; hierin sollten abgehende Dämpfe möglichst vollständig kondensiert werden und in die letzte Waschflasche zurückfliessen. Vom oberen Teil des Kühlers gelangten etwa noch unverflüssigt gebliebenen Dämpfe in zwei, etwas Wasser enthaltende, mit einander in Verbindung stehende, und mittels Eiswasser vom Aussen gekühlte enge cylindrische Gefässe.

Trotz diesen Vorsichtsmassregeln geht jedoch eine gewisse Menge Substanz verloren, und zwar weil das zu

---

[1]) Annalen d. Chemie *301*, 184 (1898).

chlorierende Material viel unter 0° siedende Kohlenwasserstoffe, z. B. Isobutan enthielt, deren Vergasung unter allen Umständen wegen des niedrigen Siedepunktes (— 17°) stattfindet.

Um die Reaktion auf die für die Bildung eines Monochlorids nötige Chlormenge möglichst beschränken zu können, wurden kleine Areometer von dem ungefährlichen spec. Gewicht 0,8 dargestellt und in die Flaschen eingeführt. Sie blieben anfangs auf die untere Wasserschicht schwimmend und stiegen erst bei fortgeschrittener Chlorierung in die Höhe.

3. Untersuchung des Produktes.

Die Operation wurde diesmal mit neuen, auf die drei Flaschen verteilten Kohlenwasserstoffmengen wiederholt, die mit I, II, III und IV bezeichnet werden sollen. Bei der ersten Chlorierung kamen die Areometer noch nicht zur Anwendung, weshalb die zugehörige Dichte erst nach dem Abdestillieren der Kohlenwasserstoffe bis auf etwa 60° bestimmt wurde. Die direkt gemessenen spec. Gewichte der übrigen Portionen waren:

II.	0,8306
III.	0,8350
IV.	0,8130

Nach Umschütteln mit Soda, Waschen mit Wasser sowie Trocknen mit Calciumchlorid wurden die Kohlenwasserstoffe auch in den drei letzten Portionen bis 60° abdestilliert. Nachher wurde das spec. Gewicht mittels der Mohr'schen Wage (also bei 15°) wieder bestimmt:

I.	0,9754
II.	0,9233
III.	0,9274
IV.	0,9632

Nachher wurden I. und IV. sowie II. und III. zusammengemischt und für sich fraktioniert. Bei wiederholter Fraktio-

nierung wurden aber sämmtliche Anteile mit derselben Siedepunkt zusammengeführt und weiter destilliert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Erstes Mal		Zweites Mal	
70—80°	82 g	70—75°	59 g
80—90°	36 »	75—80°	25 »
90—105°	34 »	80—90°	26 »
		90—105°	26 »

Bei der dritten Fraktionierung wurde aus der ersten Fraktion eine bei 69,5—70° konstant übergehende Hauptmenge erhalten, nur eine kleinere Quantität ging weiterhin bei 70 bis 73° über:

69,5—73°	43 g
73 —75°	12 »

Während der vierten Destillation fiel der Siedepunkt der Fraktion 69,5—73° nach weiter, und die weitaus grösste Menge ging bei 69—70° über. Das gesammte Resultat war folgendes:

68—73°	50 g
73—75°	11 »
75—80°	20 »
80—90°	24 »
90—105°	27 »

Für die Fraktion 68—73 wurde d_{15} zu 0,8753, für 80—90° d_4^{20} zu 0,8831 gefunden. Bei 100° zeigten die Chloride schon einige Zersetzung, weshalb die Destillation unter vermindertem Druck fortgesetzt wurde, mit folgendem Resultat, dessen Übersichtlichkeit aber unter der Inkonstanz des Drucks litt, den man bestrebt war etwas höher zu halten als der gewöhnliche mit der Wasserstrahlpumpe erreichbare:

Siedetemperatur	Druck	Menge
38—45°	50—40 mm	18 g
45—50°	40—35 »	15 »
50—55°	35—30 »	5 »
55—65°	30—27 »	14 »
65—75°	27 »	7 »

Um einen Einblick in die Natur der gewonnenen Chloride zu erhalten, wurden einige Chlorbestimmungen im Rohr nach Carius ausgeführt. Zunächst wurde die Fraktion 68—73° analysiert:

1) 0,0945 g Substanz gaben 0,1411 g $AgCl$;
2) 0,2064 » » » 0,3170 » »

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_{11}Cl$:	für C_4H_9Cl
1) 37,63 % Cl	33,33 % Cl	38,38 %
2) 37,99 » Cl		

Hieraus ging die Tatsache hervor, dass in der obigen Fraktion 68—73° ein fast völlig reines Butylchlorid, C_4H_9Cl, vorhanden war, wogegen man beim Vorliegen eines Pentylchlorids $C_5H_{11}Cl$, anzunehmen hätte, dass die Fraktion noch etwas höher chlorierten Kohlenwasserstoff enthielt, was bei der Konstanz des Siedepunktes während der beiden letzten Fraktionierungen kaum anzunehmen war. Da normales Butylchlorid bei 77,5° und Isobutylchlorid bei 68,5° siedet, so lag augenscheinlich letzteres in unserem Chlorid vor, das wie schon angegeben bei 69—70° konstant überging. Offenbar war unseres Rohmaterial mit dem ähnlich, das Cahours und Pelouze angewandt hatten, wie eingangs (S. 110) erwähnt wurde. Jedoch war ihr Chlorierungsprodukt, das bei 64—68° sott, kein reines Isobutylchlorid.

Vom Chloride 69—70° wurden noch zwei Verbrennungsanalysen gemacht, die das frühere Ergebnis bestätigten:

1) 0,1308 g Substanz gaben 0,2510 g CO_2 und 0,1166 g H_2O;
2) 0,1557 » » » 0,2944 » » » 0,1377 » H_2O.

Berechnet für C_4H_9Cl:	Gefunden 1)	2)
C 51,89 %	C 51,33 %	51,57 %
H 9,73 »	H 9,90 »	9,76 »

Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde noch versucht, den ursprünglichen Kohlenwasserstoff unter Anwendung von etwas Eisenpulver als Katalysator zu bromieren, und zwar je 7 g mit der für Erzeugung des Tribromides $C_5H_9Br_3$ bezw. (für den Fall, dass Cyklobutan vorläge) des

Tribromides $C_4H_5Br_3$ erforderlichen Brommenge. Die Bromierung fand schon im Sonnenlicht leicht statt und wurde durch Erwärmen im Wasserbade auf etwa 60° ergänzt. Der Inhalt der unter starkem Bromwasserstoff-Druck befindlichen Röhre wurde in Eiswasser gegossen, in Äther aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Pottasche kurze Zeit getrocknet und unter vermindertem Druck auf zwei Fraktionen, nämlich 1) 90—100° bei etwa 30 mm Druck und 2) 110—115° bei etwa 40—50 mm Druck, verteilt. Fraktion 1) zeigte einen Bromgehalt von 78,11 %, 2) dagegen in zwei Analysen den Gehalt von 80,91 % und 81,43 , also im Mittel von 81,17 % Br. Für ein Tribromid des Tetramethylmethans, $C_5H_9Br_3$, berechnet sich ein Prozentgehalt von 77,67 % Br, für $C_4H_5Br_3$ (aus Cyklobutan) 81,91° und für $C_4H_7Br_3$ 81,35 % Brom.

Auch hier (in der Fraktion 2) fiel die Bestimmung, besonders die entscheidende Zahlen für Wasserstoff zu Gunsten der Formel $C_4H_7Br_3$:

0,4585 g Substanz gaben 0,3033 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.

	Berechnet für			Gefunden:
	$C_4H_7Br_3$:	$C_4H_5Br_3$:	$C_5H_9Br_3$:	
C	16,27 %	16,38 %	19,42 %	C 16,93 %
H	2,37 »	1,71 »	2,93 »	H 2,25 »

Die Untersuchung zeigte folglich, dass das als Hauptprodukt entstehende Chlorid vom konstanten Siedepunkt 69—70° die Zusammensetzung C_4H_7Cl besitzt. Daraus sowie aus der Bromierung wurde geschlossen, dass der ursprüngliche, bei 10—12° siedende Fraktion des Petroläthers grösstenteils aus einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Butans bestand. Dagegen spricht allerdings, dass Normalbutan bei etwa 0° und Isobutan bei —17° [1]) sieden soll. Der höhere Siedepunkt des Ausgangsmaterials könnte nun auf eine Beimengung von Pentanen beruhen.

[1]) Der Siedepunkt des Isobutans kann höchst wahrscheinlich nicht richtig sein und müsste ex analogia viel höher liegen. Mabery und Hudson wollen ihrerseits die Konstante auf etwa 0° festlegen (Chem. Zentralbl. *1897* I, 967).

In der That zeigte die Untersuchung der nächsten höher siedenden Fraktionen des erhaltenen Monochlorides, dass sie aus einem Pentylchlorid wenigstens teilweise bestehen. Die Analysen ergaben nämlich:

1) Fraktion 80—85°: 0,2291 g Substanz gaben 0,3387 g $AgCl$;
2) » 85—90°: 0,1325 » » » 0,1917 » »
3) » 90—105°: 0,1366 » » » 0,2134 » »
4) » 90—100 nach erneuter Fraktionierung: 0,1391 g Substanz gaben 0,2048 g $AgCl$.

Berechnet für		Gefunden:			
$C_5H_{11}Cl$:	C_4H_9Cl:	1)	2)	3)	4)
Cl 33,33 %	38,38 %	36,56 %	37,29 %	38,57 %	36,41 %

Dass die Steigerung des Chlors bei steigendem Siedepunkt zum grossen Teil auf einer Zumischung von Monochlorpentan beruht, geht u. A. daraus hervor, dass der Chlorgehalt der Fraktion 90—105 (3) bei erneutem Fraktionieren (4) von 38,57 % auf 36,41 % heruntergeht.

Tatsächlich zeigte eine Bestimmung des Chlors in den bei der Fraktionierung im Vakuum erhaltenen Fraktionen aus dem Nachlauf des Chlorierungsproduktes (vergl. S. 114), dass dieser Nachlauf hauptsächlich aus Dichlorbutan besteht; in der Fraktion 65—75° bei 25—30 mm Druck scheint reines Dichlorbutan vorhanden zu sein

1) Fraktion 38—45° bei 40—50 mm:
0,2118 g Substanz gaben 0,4086 g $AgCl$;
2) Fraktion 45—50° bei 35—40 mm:
0,2093 g Substanz gaben 0,4410 g $AgCl$;
3) Fraktion 55—65° bei 31—33 mm:
0,2414 g Substanz gaben 0,5047 g $AgCl$;
4) Fraktion 65—75° bei 25—30 mm:
0,2364 g Substanz gaben 0,5289 g $AgCl$;

Berechnet für	Gefunden:			
$C_4H_8Cl_2$:	1)	2)	3)	4)
Cl 55,04 %	47,73 %	52,08 %	51,78 %	55,24 %.

4. Feststellung der Konstitution des nachgewiesenen Butans.

Zum endgültigen Nachweis, der weder von Cahours und Pelouze, noch von Mabery und Hudson geliefert worden war, ob normales Butan oder Isobutan vorliegt, wurden 8 g der grösstenteils bei 69—70° siedenden Hauptfraktion der Chlorierung mit Eisessig und Silberacetat längere Zeit gekocht, der fruchtähnlich riechende Ester mit Wasserdampf überdestilliert, gewaschen, getrocknet und rektifiziert. Dabei wurden zwei Fraktionen vom Siedepunkt 109—114° und 114—119°, letztere zu einer Menge von 4 g, erhalten; der Siedepunkt des Isobutylacetats liegt bei 116,5°. Der Ester wurde mit 15-proz. Natriumhydroxyd verseift, der Alkohol mit Äther isoliert und dann mit 14 g $K_2Cr_2O_7$, 388 ccm Wasser und 1,7 g konz. H_2SO_4 oxydiert. Während des Erhitzens der Oxydationsmischung im Wasserbade wurde das Gemenge von dem Alkohol (2,5 g), 17 g H_2SO_4 und 17 g Wasser zugetröpfelt. Die mit Dampf überdestillierte Säure wurde mit Natron genau neutralisiert und die Lösung mit Silbernitrat gefällt, wobei das in charakteristischen stark glänzenden Blättern auskrystallisierende Silberisobutyrat erhalten wurde.

0,1352 g des Salzes gaben 0,0756 g Ag.
Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$: Ag 55,38 %
Gefunden : Ag 55,92 »

Die Ausbeute war spärlich, was auch Schorlemmer bei ähnlichen Konstitutionsbestimmungen fast immer beobachtete.

Also ist die Gegenwart von Isobutan in dem bei 10—12° siedendem, zu der Chlorierung angewandten Rohprodukt endgültig festgestellt worden. Zum selben aber nicht ganz einwandfreien Resultat waren, wie eingangs (S. 110) erwähnt, sowohl Cahours und Pelouze, deren Isobutylchlorid allzu niedrig siedete, wie auch Mabery und Hudson gelangt, nur haben letztgenannte Forscher wieder ein viel niedriger, bei —17° bis +2° siedendes Rohmaterial untersucht.

Normalbutan scheint nicht oder nur in spärlicher Menge in unserem Material vorhanden gewesen. Auch in den von den oben erwähnten Forschern untersuchten Fraktionen ist dies der Fall gewesen.

Man findet also auch hier das von mir schon vor längerer Zeit beobachtete Ergebnis [1]) bestätigt, dass im Gegensatz zu den mit normaler Kette immer auftretenden Fettsäuren, die in der Natur erzeugten Paraffine des Petroleums hauptsächlich aus Individuen bestehen, deren Kette verzweigt ist.

[1]) Öfversigt af Finska Vet.-Soc:s Förh. *38*, (1896). Ber. d. deutsch. chem. Ges. *31*, 1881 (1898).

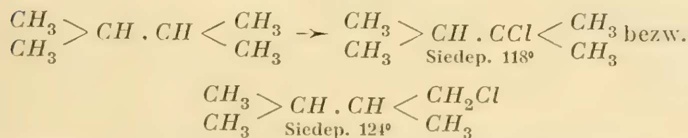
Kap. V. Über einige Hexanderivate aus dem Petroleum.

Nachdem Pelouze und Cahours[1]) nachgewiesen hatten, dass das Erdöl aus Nordamerika bezw. Canada den gesättigten »Caproylwasserstoff» (Hexan), C_6H_{14}, enthält, wurde der Kohlenwasserstoff von Schorlemmer[2]) auch im leichten Steinkohlenteeröl (aus Cannel- und Boghead-kohle) aufgefunden worden. Ausser dem bei 68—70° siedenden *n*-Hexan, welches von Schorlemmer als solches festgestellt wurde, kommt im amerikanischen Steinöl nach Warren[3]) noch ein bei 61,3° siedendes Hexan vor.

1. Chlorierung der Hexanfraktion 58—60°.

Meine Versuche wurden mit dem Diisopropyl ausgeführt, das sich bei der Destillation aus 10,5 kg eines Petroläthers des Handels vom spec. Gewicht $d_{15}^{15}=0{,}6583$ (vergl. S. 39) zu einer Menge von 901 g in der Fraktion 55—60° angesammelt hatte[4]). Durch weitere Fraktionierung wurde daraus die Fraktion 58—60° erhalten ($d_{15}^{15}=0{,}6620$).

Aus Diisopropyl ist, wie ersichtlich



$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>CH\,.\,CH<\!\frac{CH_3}{CH_3} \rightarrow \frac{CH_3}{CH_3}\!>\underset{\text{Siedep. 118°}}{CH\,.\,CCl}<\!\frac{CH_3}{CH_3}\ \text{bezw.}$$

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\underset{\text{Siedep. 121°}}{CH\,.\,CH}<\!\frac{CH_2Cl}{CH_3}$$

[1]) Annalen d. Chemie *124*, 289 (1862); *127*, 190 (1863).

[2]) Ibid. *161*, 271 ff. (1872).

[3]) Chem. News *13*, 74 (1866).

[4]) Das Diisopropyl wurde von mir früher im kaukasischen Erdöl nachgewiesen. [Finska Vet.-Soc:s Öfversigt XL (1898)].

nur zwei Monochloride erhältlich, die zuerst von Silva [1]), später auch von mir [2]) aus kaukasischen Rohmaterial dargestellt wurden. Beim Destillieren des durch Einleiten von Chlor in die Dämpfe des siedenden Kohlenwasserstoffs erhaltenen Rohchlorids wurden die Fraktionen 1) 100—110° 8 g, 2) 110—120° 45 g sowie 3) 120—130° 27 g erhalten. Beim Umfraktionieren lieferte Fraktion 1) 3,8 g bei 60—100° sowie 2,1 g 100—110°. Der Rest 2 g wurde mit der Fraktion 2) vereinigt, und die so erhaltenen 47 g weiter fraktioniert; es gingen dabei bis 110° 1 g, bei 110—116° 28 g, bei 116—120° 15 g über. Der Rückstand 3 g vereinigte man mit 3), wobei die so erhaltenen 30 g in folgender Weise destillierten: bei 118—120° 9 g, bei 120—123° 17,5 g; über 123° blieben 8,5 g zurück. Fraktion 110—116° wurde ferner umfraktioniert und lieferte: bei 110—116° 26,5 g und bei 116—120° 1,5 g. Ebenso wurde die Fraktion 120—123° einer erneuten Destillation unterworfen: es gingen bei 116—120° 1 g und bei 120—123° 15 g über. Folglich wurden folgende Endfraktionen gewonnen:

a)	110—116°	26,5 g	d^{15}_{15} = 0,8818
b)	116—120°	26,5 »	» = 0,8827
c)	120—123°	15,0 »	» = 0,8820

Unter Beachtung der obigen Siedepunkte für die beiden Monochlordiisopropyle ergiebt sich, dass das bearbeitete Rohchlorid noch ein drittes Monochlorid enthält, das in der Fraktion a) vorhanden ist. Welches das ist, entzieht sich der Beurteiligung. Zum Nachweis, dass tatsächlich ein Hexanchlorid vorlag, wurden 24 g der Fraktion a) von neuem Destilliert, wobei 1,1 g unter 112° und 21 g zwischen 112—117° siedeten. Letztere Fraktion zeigte d^{20}_{20}=0,8831 und d^{20}_{4}=0,8815. Analysen:

1) 0,1868 gaben 0,2227 g $AgCl$, woraus 29,48 % Cl;
2) 0,1859 » 0,2209 » » » 29,38 » Cl;
Berechnet für $C_6H_{13}Cl$: 29,41 %.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. *5*, 984 (1872).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. *31*, 1801 (1898).

In den Fraktionen b) und c) müssten dagegen die erwarteten Chloride zu finden sein, und zwar das tertiäre in Fraktion b). Sie wurden nicht analysiert.

Da das ditertiäre Dichlorid des Diisopropyls, $(CH_3)_2CCl\,.\,CCl(CH_3)_2$ fest ist, wurde nun versucht, dasselbe aus der Fraktion b) zu erhalten, wovon 12 g der feuchten Chlorierung mit der aus 7 g $KMnO_4$ (teor. 5,6 g) erhaltenen Chlormenge unterzogen wurden. Das Chlor wurde glatt absorbiert. Gewicht des Produktes 15,6 g. Beim nachherigen Überdestillieren mit Dampf trat nicht Festes im Kühlrohr auf. Zuerst gingen Anteile über, die leichter als Wasser waren und die grösstenteils aus dem Ausgangsmaterial bestanden. Aus dem untersinkende Teil, der nach dem Trocknen bis auf 140° abdestillierte, konnte beim Abkühlen weder in den Fraktionen noch in Rückstand etwas festes erhalten werden. Das Dichlorid war folglich nicht völlig rein.

2. Entchlorungsversuch bei dem rohen Hexylchlorid.

Wie bei den Pentanen wurde auch hier ein vorläufiger, etwas grösserer Versuch ausgeführt, das aus dem bei 55—60° siedenden rohen Hexan (Diisopropyl) erhaltene Rohchlorid mit Natriumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung zu entchloren.

100 g rohes Chlorid ($d_{15}^{15}=0{,}9243$), 140 g geschmolzenes Natriumacetat, 135 g 96-proz. Alkohol sowie 20 ccm Wasser wurden, wie früher, 24 Stunden auf 170—180° erhitzt. Von dem zur Auflösung der Salze zugesetzten Wasser wurde die Esterschicht absepariert, mit Kochsalzlösung mehrmals gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Waschwasser wurde mit Äther ausgezogen und das Ätherextrakt getrocknet sowie unter Anwendung eines Dephlegmators entäthert. Nachdem der bei 50—100° siedende Teil des Extrakts erst mit mehrmals zugesetzter 50-proz. Calciumchloridlösung und dann mit festem $CaCl_2$ vom Alkohol befreit worden, wurde er sowie der über 100° siedende Anteil mit der abseparierten Esterschicht vereinigt. Das Ganze (134 g) wurde destilliert sowie in folgender Art aufgenommen:

Bei 46—75°	77 g	(hauptsächl. Siedep.		65—75°)
» 75—115°	1 »			
» 115—130°	3,5 »			
» 130—165°	41,5 »	»	»	140—160°)
Dunkelgef. Rückstand	3,0 »			
Summe	126 g			

Die erste Fraktion wurde durch 36-stünd. Stehen mit $CaCl_2$ von Alkohol befreit und lieferte nachher bei 53—80° (haupts. Siedep. 70—80°) 40 g, bei 80—85° 2 g. Esterbestimmungen wurden in den Fraktionen 53—80° (I.) sowie 130—165° (II.) ausgeführt:

I. 2,0560 g Substanz wurden mehrere Stunden mit 50 ccm $n/2$-Kalilösung gekocht, wobei verbraucht wurden 26,8 ccm, entsprechend 0,99623 g Essigester, oder 19,4 g des Esters in der ganzen Fraktion.

II. Substanzmenge 2,4644 g wie oben behandelt. Verbraucht wurden 19,0 ccm $n/2$-Kalilösung, entsprechend 1,156 g Hexylacetat oder 19,0 g in der ganzen Fraktion.

Es waren folglich aus 100 g des angewandten Rohchlorids folgende Mengen erhalten:

20,6 g	Hexylen, entspr.	29,5 g	Hexylchlorid
19,4 »	Essigester		
3,5 »	Unverändertes Chlorid	3,5 »	»
22,0 »	Hexylalkohol, entspr.	26,0 »	»
19,5 »	Hexylacetat »	16,3 »	»
		75,3 g	Hexylchlorid

Auch hieraus ist ersichtlich, dass die angewandte Methode mit Natriumacetat und Alkohol wie früher (vergl. S. 35 u. 103) bei den rohen Paraffinchloriden eine ziemlich gute Ausbeute an Acetat bezw. Fettalkohol giebt. Jedoch ist der Wassergehalt des Alkohols zu beschränken, erstens weil die völlige Entchlorung dadurch erschwert wird, und zweitens weil man ein Gemenge von Fettalkoholen mit ihren Acetaten erhält, was technisch unvorteilhaft sein könnte.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 2.

Neue hochmolekulare Kohlenwasserstoffe aus Isopren.

Von

Ossian Aschan.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 2.

Neue hochmolekulare Kohlenwasserstoffe aus Isopren.

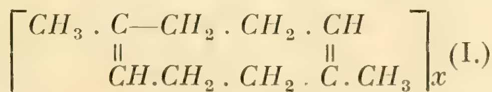
Von

OSSIAN ASCHAN.

(Eingereicht den 20 September; gedruckt den 24 November 1915).

Nachdem der Kautschuk in den letzten Jahren ein Gegenstand eingehender Forschungen wurde, was u. A. zur Auffindung neuer Methoden für *seine Synthese aus Isopren* geführt hat, war man gleichzeitig auch bestrebt, seinen molekularen Bau aufzuklären. Ohne an dieser Stelle auf diese Frage tiefer einzudringen, sei hier nur folgendes angeführt.

Harries[1]) hat angenommen, dass als »Grundkohlenwasserstoff» für die natürlichen Kautschukarten ein 1,5-Dimethylcyklooktadien — (1,5) anzunehmen ist, woraus der Kautschuk durch Polymerisation, unter gegenseitiger Absättigung der Partialvalenzen nach Theile, zustandekommt. Ihm käme demnach folgende »Strukturformel» zu:

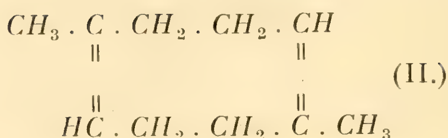


$$\left[\begin{matrix} CH_3 \,.\, C\text{—}CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH \\ \quad\quad \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad CH.CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, C \,.\, CH_3 \end{matrix}\right]_x \quad (I.)$$

Dabei hatte Harries[2]) allerdings zugleich der Vorstellung Ausdruck gegeben, dass im Kautschukmolekul ein Kohlenstoffring enthalten sein könnte, »dessen Ringzahl gemäss der Formel

---

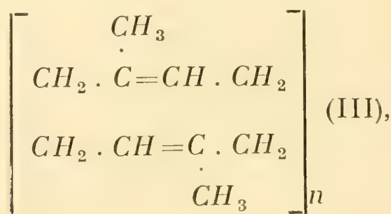
[1]) Ann. d. Chemie *383*, 222 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. *38*, 1196 (1905).
[2]) Ann. d. Chem. *383*, 225 (1911).



unbekannt ist». In dieser Formel bezeichnete er mittels der punktierten Linien »eine beliebige Anzahl dazwischen geschobener Gruppen $CH_3 . \overset{\|}{C} . CH_2 . CH_2 . CH=$».

P i c k l e s[1]) deutete dagegen die Polymerisation des Isoprens in der Weise, dass lange Ketten .... $CH_2 . C(CH_3):CH . CH_2 . CH_2 . C(CH_3): C$ ... gebildet würden, bei denen die Zahl der beteiligten Isoprenmolekule für die verschiedenen Kautschukarten charakteristisch sein könnte. Die beiden Enden der Ketten müssten ringförmig verbunden sein, doch wäre nur ein Ring in dem Kautschukmolekul anzunehmen. Nach P i c k l e s hat diese Auffassung gegenüber der von H a r r i e s den Vorteil, dass sie auf den Unterschied von »chemischer» und »physikalischer» Polymerisation verzichten kann.

Während H a r r i e s früher fest auf dem Achtring für den Grundkohlenwasserstoff des Kautschuks (Formel I. oben) hielt, änderte er in seiner neuesten Arbeit [2]) auf Grund eines neuen experimentellen Materials seine Ansicht dahin, dass er folgendes von der Formel II. oben abgeleitete Strukturbild für den Kautschuk aufstellte



worin die punktierten Linien andeuten sollten, dass zwischen den beiden Isoprenresten noch eine gewisse Anzahl gleichartiger Reste einzuschieben ist.

[1]) Journ. Chem. Soc. *97*, 1085 (1910).

[2]) Ann. d. Chemie *406*, 199 (1914).

Wie hieraus ersichtlich, liegt der Unterschied zwischen der Ansicht der beiden genannten Forscher darin, dass Harries ein kleineres bezw. grösseres »einfachstes» Molekul annimmt, das noch kein Kautschuk in gewöhnlichem Sinne ist. Letzterer wäre erst durch einen Polymerisationsvorgang daraus entstanden. Dagegen besteht das wesentliche bei der Pickles'schen Anschauung darin, dass die verschiedenen Isoprenreste bei der Kautschukbildung *direkt* zu den wirklichen Kautschukmolekulen zusammentreten.

Der wirkliche Sachverhalt tritt besser hervor, wenn man dafür folgende, aus unseren bisherigen Kenntnissen über das Verhalten des Kautschuks hergeleiteten beiden Sätze zu Grunde legt:

1) Aus dem Additionsvermögen des Kautschuks geht hervor, dass bei der Bildung desselben je eine Doppelbindung des Isoprens verschwindet, d. h. zum Zusammenschliessen der *kondensierten* Isoprenmolekule verbraucht werden muss.

2) Diese durch eine *rein chemische Reaktion* entstehenden Molekule werden ferner, wahrscheinlich unter Beteiligung sowohl physikalischer wie auch chemischer Kräfte sekundärer Art — solcher, die durch Residualaffinitäten (Thieles Nebenvalenzen) bedingt sind — zu grösseren Komplexen zusammengeschlossen.

Die Kautschukbildung zerfällt also, wie ich sie auffasse, in zwei von einander sowohl zeitlich wie substanziell getrennten Vorgängen: erstens findet die anfängliche, rein chemisch verlaufende *Kondensation* statt, unter Beteiligung gewisser Äthylenbindungen des Isoprens und Erzeugung *neuer Kohlenstoffbindungen*, und zweitens die nachherige Zusammenschliessung der so gebildeten »einfachsten Kautschukmolekule» zu grösseren Molekulkomplexen, wobei Kohlenstoffbindungen in gewöhnlichem Sinne nicht entstehen. Der letzte Vorgang wird nur allmählich vollgezogen, unter stetigem Zusammenhäufen kleinerer Molaggregate zu grösseren, und wird wohl praktisch niemals zu Ende geführt. Es ist dies was man, obwohl weniger genau, Polymerisierung des Kautschuks bezeichnet, und dessen Gegenteil in dem entgegengesetzten, sowohl bei der Bildung von Additionsprodukten des Kautschuks, wie auch beim Auflösen des Kautschuks, besonders

in der Hitze, eintretenden *Depolymerisierungsvorgang* vorliegt.

Die entwickelte Auffassung schliesst sich der von H a r r i e s später (Formel III. oben) ausgesprochenen an, unterscheidet sich aber von der P i c k l e s'schen gänzlich. Die Eigenschaften des bei der Bromierung entstehenden Kautschuktetrabromids zeigen nämlich, dass die Grundsubstanz des Kautschuks nicht nach der Formel $C_{10}H_{16}$ des einfachen Dimethyloktadiens zusammengesetzt ist. Käme ihr nämlich diese Formel zu, so müsste das Kautschuktetrabromid die einfache Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ besitzen, wogegen es tatsächlich ein so hohes Molgewicht hat, dass dasselbe in gewöhnlicher Weise, z. B. ebullioskopisch, nicht bestimmbar ist. Es könnte allerdings der Einwand erhoben werden, dass zunächst einfache Molekule $C_{10}H_{16}Br_4$ entstehen könnten, die später zu grösseren Molekulen $(C_{10}H_{16}Br_4)_n$ zusammentreten würden, ähnlich wie dies bei der Kautschukbildung aus Isopren der Fall ist. Ebensowenig wie bei den Terpentetrabromiden, kann aber die Bildung solcher komplexer Molekule hier vorkommen, da ja das Bromadditionsprodukt gesättigt ist.

Andererseits müsste die Bromierung des Kautschuks, wenn man sich der Anschauung von P i c k l e s anschliesst, nach welcher kein Unterschied bezüglich der Natur der das komplexe Kautschukmolekul zusammenhaltenden Kräfte obwaltet, zum Isoprenbromid und nicht zu einem Bromid $(C_{10}H_{16}Br_4)_n$ führen. Dagegen giebt die in den Sätzen 1) und 2) innewohnende Auffassung eine zutreffende Ansicht über den Additionsvorgang. Das Brom addiert sich zu den bei der *Kondensation* des Isoprens gebliebenen bezw. neuentstandenen Doppelbindungen, und je noch dem die Addition an die »einfachsten Kautschukmolekule» fortschreitet, werden die in dem Kautschuk vorhandenen komplexbildenden Kräfte ausser Funktion gesetzt; die Verteilung der Substanz bleibt wahrscheinlich dann auf der Stufe stehen, die den einfachsten Kautschukmolekulen entspricht.

Dieser Anschauung nach sind die Molekule des Kautschuks und seines Bromides beide sehr gross, jedoch aber von verschiedener Grössenordnung. Das Tetrabromid ist dem entsprechend zwar amorph, besitzt aber nicht die zähe Kon-

sistenz des Kautschuks, die auf ein sehr hohes Molgewicht hindeutet. Das Obige gilt ferner auch den meisten anderen Additionsprodukten des Kautschuks.

———

Die vorstehend entwickelte Auffassung, dass sich die Synthese des Kautschuks in zwei zeitlich und stofflich getrennten Vorgängen abspielt, wird auch durch die vorliegende Untersuchung gestützt, worin gezeigt wird, *dass Isopren unter geeigneten Umständen mit anderen Kohlenwasserstoffen mit Äthylenbindung,* wie Amylen (Trimethyläthylen, Pinen, Kampfen), sowie mit sich selbst *zu sehr hochmolekularen Verbindungen zusammentritt,* die zwar amorph sind, denen aber die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks völlig fehlen.

Sowohl der eigenartige und ganz typische Reaktionsverlauf, wie auch die Wirkungsart des dafür nötigen Katalysators, des Aluminiumchlorids, weisen entschieden darauf hin, dass man es hier mit einem wirklichen und bis zum Ende fortlaufenden Kondensationsvorgang zu tun hat, wobei die in den Äthylenbindungen aufgespeicherte Energie grösstenteils, und zwar unter Umständen unter grosser Wärmeentwickelung, entbunden wird. Die Produkte sind noch ungesättigt, addieren aber verhältnismässig viel weniger Brom als der Kautschuk. Bei der Reaktion treten in allen untersuchten Fällen zwei verschiedenartige Körper auf, die beide fest sind und von denen das eine, das *A-Produkt,* in allen Lösungsmitteln völlig unlöslich, das andere, das *B-Produkt,* in den meisten organischen Solventien ausser Alkohol leicht löslich ist. Wahrscheinlich liegt dieser Isomerie ein ungleich grosses Molgewicht zu Grunde. Die ebullioskopische Bestimmung desselben in Chloroform bezw. Äther führt aber schon bei dem löslichen Kondensationsprodukt zu Zahlen, welche in verdünnter Lösung, je nach dem Lösungsmittel, zwischen 6,475 und 10,030 wariirten, die sich aber bei wiederholter Bestimmung unter Zugabe neuer Substanzmengen auf 2,860 bezw. 3,960 erniedrigten. Immerhin ist die Molekulgrösse recht bedeutend. Eine ähn-

liche kondensierende Wirkung wie Aluminiumchlorid kommt auch mit wasserfreiem Ferrichlorid sowie mit anderen wasserfreien Chloriden drei- und mehrwertiger Elemente zu Stande.

Der in dieser Abhandlung zu beschreibende Kondensationsvorgang wurde von mir im September 1910[1]) zum ersten Mal, und mehr zufällig, beim *technischen Isopren* beobachtet, das nach Tilden[2]) beim Leiten von Terpentinöldämpfen durch auf erhöhter Temperatur erhitzte Röhre erhalten und durch fraktionierte Destillation gereinigt worden war. Als dieses bei etwa 34° siedende Material, das sich als ein Gemenge von 2 bis 3 Teilen Isopren und etwa 1 Teil Isoamylen erwiesen hat, mit einer kleinen Menge gepulverten Aluminiumchlorids versetzt wurde, so entstand unter Aufkochen sofort eine Abscheidung von gelblichen Flocken, deren Menge sich rasch vermehrte; schliesslich wurde die umgebende Flüssigkeit zähe, so dass die Reaktion anscheinend vollständig verlief. Eine gleichartige Umwandlung zeigten auch die Proben, welche mit in Äther, Petroläther, Chloroform sowie Benzol gelöstem Isopren derselben Provenienz in ähnlicher Weise angestellt wurden.

In allen Fällen entstanden die beiden oben erwähnten Modifikationen, die lösliche und unlösliche, gleichzeitig. Letztere zeigte sich als Aluminiumhydroxyd- und zudem auch als etwas chlorhaltig.

Nachdem dann festgestellt worden war, dass sich weder reines Isopren, noch reines Isoamylen (Trimethyläthylen) in derselben Art kondensierten, wurde eine systematische Untersuchung des Gegenstandes unter Ausführung recht vieler Versuche angestellt. Hierbei wandte man nicht nur technisches Isopren, sondern auch durch Zumischen der Komponenten in verschiedener Menge dargestellte Gemische von Isopren und Isoamylen an. Ferner wurden Gemische des Isoprens mit Terpenen, hauptsächlich Pinen und Kamphen, aber auch mit Limonen und einigen anderen Terpenen

---

[1]) Dass die Resultate, die nachher grösstenteils während des Frühjahres 1913 ausgearbeitet wurden, nicht früher vor die Öffentlichkeit hervortraten, beruht auf verschiedene Umstände, die mit der technischen Verwendung der Produkte zusammenhängen.

[2]) Journ. Chem. Soc. 45, 410 (1884).

untersucht. Durch gleichzeitiges Variieren der Menge des Katalysators ($AlCl_3$) wurde gefunden, dass schon sehr geringe Mengen desselben eine Kondensation herbeiführten.

Die Resultate sind nachstehend verzeichnet. Bei der Ausarbeitung der meisten Versuche bin ich von meinem Privatassistenten im Jahre 1912—1913, Herrn Mag. Phil. Walter Qvist mit vielem Geschick und Ausdauer unterstützt, wofür ich ihm auch hier bestens danke.

Experimenteller Teil.

In der vorhergehenden Abhandlung [1]) wurde schon über einen Versuch der vorliegende Kondensation von technischem Isopren, das aus einem Gemenge von Amylen (Trimethyläthylen) und Isopren besteht, kurz berichtet. Es wurden aber ausserdem eine Menge anderer Versuche mit demselben Rohmaterial ausgeführt, zu denen wir zunächst übergehen.

A. Versuche mit technischem Isopren.

Versuch 1. Als 10 g technisches (amylenhaltiges) Isopren mit 10 g niedrig siedenden Petroläther (Siedep. bis 70°), der vorher auf seine Indifferenz gegen Aluminiumchlorid geprüft worden war, verdünnt und die mit Eiswasser gekühlte Lösung unter Rückfluss mit im Ganzen 0,48 g frisch gepulvertem, wasserfreien $AlCl_3$ in drei Portionen versetzt wurde, so trat jedesmal Kondensation unter gelindes Aufkochen ein. Nach 2-stündigem Stehen war der Geruch des Isoprens verschwunden. Das Produkt bestand aus einem Brei von gelblichen Gelpartikeln. Ein Versuch, das Feste nach Zugabe von mehr Petroläther durch Fliesspapier zu filtrieren, misslang völlig. Die Masse wurde deshalb in einen Trichter durch feine Seidengaze gesiebt, der Rückstand mit Petroläther (im Ganzen etwa 100 ccm) wiederholt gewaschen und jedesmal nachher gepresst. Auf dem Filtertuch blieb eine fast weisse Masse (A.) zurück, die nach dem Verweilen im Va-

---

[1]) *Über Derivate der Petroleumpentane,* diese Zeitschrift, Bd. LVIII. Afd. A. N:r 1 S. 74 (1915—1916).

kuum fest und pulverförmig wurde, während eine lösliche Substanz (*B.*) in das Filtrat überging. Die Reinigung von (*A.*) fand dann unter Reiben im Porzellanmörser sowie zweimaligen Ausziehen mit Wasser auf dem Wasserbade statt, wobei die Substanz etwas weicher, aber nachher beim Erhalten wieder fest wurde. Die wässrige Lösung enthielt ziemlich viel Chlor, woraus hervorgeht, dass das Aluminiumchlorid nicht als solches sondern nur als Katalysator an der Reaktion beteiligt ist. Die vereinigten Waschwässer wurden mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, wobei 0,660 g $AgCl$ =0,1633 g Cl erhalten wurden. Folglich waren 42,8 % des ursprünglichen Gehalts an Aluminiumchlorid als lösliches Chlorid ausgetreten. Das gewaschene Produkt *A.* zeigte sich als etwas chlorhaltig. Es wog nach dem Trocknen 2,35 g, sinterte bei der Schmelzpunktsbestimmung bei 330° und schmolz bei 345—347°. Der Chlorgehalt wurde nach Carius, der *C*- und *H*-Gehalt durch eine gewöhnliche Verbrennungsanalyse bestimmt. Zur Bestimmung des Aluminiums wurde die Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht, bis zur Verbrennung aller Kohle geglüht, und in dem in konz. Schwefelsäure gelösten Rückstand das Aluminium, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Ausfällen mit Ammoniak in gewöhnlicher Weise bestimmt. Der Sauerstoffgehalt wurde schliesslich aus dem Verlust berechnet. Die Analyse ergab:

0,2434 g Substanz gaben 0,0130 g $AgCl$;
0,1708 g Substanz gaben 0,5240 g CO_2 und 0,1874 g H_2O;
0,2126 g Substanz gaben 0,0030 g Al_2O_3.

C	83,67 %
H	12,28 »
Cl	1,32 »
Al	0,75 »
O	1,98 »
	100,00 »

Es ist nicht anzunehmen, dass im Körper *A.* Chlor, Aluminium bezw. Sauerstoff in organischer Bindung vorliegt, weshalb diese Bestandteile als Asche aufzufassen sind. Zieht man sie ab, so stellt der aus 95,95 % bestehende Rest

den unter Kondensation gebildeten Kohlenwasserstoff dar. Beim Umrechnen auf 100 % zeigt es sich, dass dieses unzweifelhaft sehr komplizierte Gebilde ungefähr die Zusammensetzung $(C_{10}H_{18})_x$ hat, wie folgende Zahlen zeigen:

Berechnet:		Gefunden:
C	86,96 %	87,21 %
H	13,04 »	12,79 »

Die Aschenbestandteile sind zwar etwa in demselben Verhältnis wie in einer Verbindung $AlCl(OH)_2$ vorhanden

Berechnet:		Gefunden:
Al	1,13 %	0,75 %
Cl	1,46 »	1,32 »
$(OH)_2$	1,44 »	1,44 »

Doch dürfte dies mehr ein Zufall sein, was auch daraus hervorgeht, dass man beim Behandeln der abfiltrierten festen Masse mit Wasser vor der Analyse ein Zischen wie beim Eintragen von Aluminiumklorid in Wasser wahrnehmen kann. Die Frage ob die kleine Menge unorganischer Substanz in dem festen Kondensationsprodukt aus Amylen und Isopren substanziell von Wichtigkeit ist für das zustandekommen desselben, möchte ich bis auf weiteres nicht berühren.

Ausser dem unlöslichen Körper *A*, der den kleinern Teil des Reaktionsproduktes bildete, erhielt man beim Behandeln des Amylen-haltigen Isoprens (10 g) mit Aluminiumchlorid (s. o.) eine weit grössere Menge einer zweiten Substanz (*B.*), dessen Lösung im Petroläther äusserst klebrig war. Als das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestilliert wurde, blieb eine zähflüssigen Substanz zurück, die nach weiterem Verdünsten auf dem Wasserbade 5,85 g wog. Sie wurde noch im Exsickator über Paraffin zum konstanten Gewicht getrocknet und wog nachher 5,76 g. Dabei hatte sie ihre Klebrigkeit verloren und war fest geworden. Die Analyse ergab:

0,1252 g Substanz gaben 0,0068 g $AgCl$;
0,3086 » » » 0,9350 » CO_2 und 0,3482 H_2O;
0,4678 » » » 0,0056 » Asche, entsprechend 0,63 % Aluminium.

Die Substanz *B* enthielt demnach folgende Bestandteile:

C	82,63 %
H	12,63 »
Cl	1,34 »
Al	0,63 »
O	3,07 »
	100,00 %

Unter Abzug der Aschenbestandteile zeigt der Kohlenstoff- bezw. Wasserstoff-haltige Teil wieder fast genau die Zusammensetzung $(C_{10}H_{18})_x$:

Berechnet:		Gefunden:
C	86,96 %	86,74 %
H	13,04 »	13,26 »

Die analysierte *Verbindung B.* erweicht schon bei etwa 100° und verflüssigt sich allmählich ohne bestimmten Schmelzpunkt. Sie ist in Ligroin, Äther, Benzol, Aceton und fast allen anderen organischen Solventien leicht löslich.

Den obigen Analysen nach hatten also die Substanzen *A.* und *B.* die Zusammensetzung $(C_{10}H_{18})_x$ und könnten demnach als »Dihydrokautschuke» bezeichnet werden. Ihre Eigenschaften weichen indes von denen des Kautschuks so erheblich ab, dass irgend ein Zusammenhang zwischen den beiden Körpergruppen von vorn herein sehr unwahrscheinlich ist. Dies geht aus einigen weiter unten (S. 13) beschriebenen Versuchen mit Sicherheit hervor.

Ausserdem hat die eingehendere Untersuchung was ich schon hier vorgreifend bemerke, ergeben, *dass die mittels Aluminiumchlorid erhaltenen Produkte A. und B.*, bei der Variation der angewandten Mengenverhältnisse des Amylens und Isoprens, *eine wechselnde Zusammensetzung erhalten.* Es können also mehrere Isoprenmolekule mit einem oder mehreren Molekulen Amylen zusammentreten, so dass man hochmolekulare Kondensationsprodukte von anderer Zusammensetzung als die obige $(C_{10}H_{18})_x$ erhält.

Von erheblichen theoretischen Interesse, im Sinne des oben S. 5 dargelegten, ist besonders die Tatsache, dass man, in Gegenwart von kleineren Prozentbeträgen an Amy-

len, aus Isopren ähnliche unlösliche bezw. lösliche Produkte wie *A.* und *B.* (s. o.) erhält, deren Zusammensetzung mit der Formel $(C_5H_8)_x$ übereinstimmt. Dies bedeutet also, dass auch das Isopren allein unter Umständen, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid, zu Körpern mit den typischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe *A.* und *B.* kondensiert wird, die mit dem gleich zusammengesetzten Kautschuk nichts zu tun haben.

B. Zweiter Versuch mit technischem Isopren.

Im vorigen Falle wurde mit einem nach Tilden durch Leiten von Terpentinöldämpfen durch ein auf 500 bis 600° erhitztes Eisenrohr gebildeten Rohisopren gearbeitet, das ein bei etwa 20—40° siedendes Destillat darstellte. Zum vorliegenden Versuch wurde ein ähnliches *durch Fraktionieren gereinigtes* Rohmaterial angewandt.

Versuch 2 a. Von diesem Material, das nach der Darstellung und dem Herausdestillieren einige Monate im Eisschrank verweilt hatte, wurden 979 g mittels eines etwa 70 cm langen, Fagerlin d'schen Perlenrohrs fraktioniert:

1)	Fraktion	19—26°	7	g	oder	0,7 %	der	Gesamtmenge
2)	»	26—32°	135	»	»	13,8 »	»	»
3)	»	32—34,5°	185	»	»	18,9 »	»	»
4)	»	34,5—35,5°	305	»	»	31,2 »	»	»
5)	»	35,5—37,5°	214	»	»	21,9 »	»	»
6)	Rückstand		73	»	»	7,5 »	»	»
	Verlust		60	»	»	6,1 »	»	»

Der Rückstand wurde nachher mit Dampf destilliert. Die von Wasser abgehobene *Kohlenwasserstoffschicht* ergab die Fraktionen: 50—60° 30 g; 60—80° 10 g sowie ein an Terpenen riechender Rückstand, wovon 1 g bei 40—160°, 4 g bei 160—175° und 2 g bei 175—180° siedeten. Die grösste mittlere Fraktion (4 g) ging bei erneutem Destillieren zwischen 135 und 180°, mit Ansätzen zur Konstanz bei 164 und 173°, über.

Der beim Dampfdestillation des Rückstandes 6) im Kolben gebliebene Rest wurde mit Alkohol ausgezogen und

auf dem Wasserbade getrocknet. Aus der Chloroformlösung desselben wurde nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein zäher Rückstand erhalten, der beim Behandeln mit Alkohol 13 g oder 1,3 % einer Kautschuk-ähnlichen Masse zurückliess.

Berechnungskonstanten einiger Gemenge von reinem Isopren und reinem Trimethyläthylen.

Um den Gehalt der beiden Bestandteile in einem technischen, Trimethyläthylen-haltigen Isopren bestimmen zu können, wurde der Brechungswinkel in den folgenden Gemischen von reinem Isopren und reinem Isoamylen mit bekannten Gehalt gemacht:

N:r	Gehalt an Isopren:	an Trimethyläthylen:	Temp.	i	n
1.	100 %	0 %	17,0—17,5°	51° 15′	1,42105
2.	80 »	20 »	17,7—17,8°	52° 28′	1,41376
3.	60 »	40 »	18,1—18,2°	53° 32′	1,40742
4.	50 »	50 »	18,3°	54° 9′	1,40378
5.	40 »	60 »	18,2—18,4°	54° 44′	1,40034
6.	20 »	80 »	18,4—18,5°	55° 50′	1,39391
7.	0 »	100 »	18,4°	56° 53′	1,38782

Wir kehren dann zu dem Versuch 2 a) zurück:

Die angewandte obige Fraktion 4) vom Siedep. 34,5—35,5° zeigte den Brechungswinkel 53°27′ bei 15°, woraus $n = 1{,}40792$, und das spec. Gew. $d_{15} = 0{,}6755$, woraus hervorgeht, dass sie aus etwa 60 % Isopren und 40 % Trimethyläthylen besteht. Dasselbe ging aus der Analyse der Fraktion hervor:

0,1151 g gaben 0,3683 g CO_2 und 0,1303 g H_2O, woraus
C 87,27 %
H 12,66 »

Aus diesen Zahlen wird berechnet, dass die Fraktion 34,5—35,5° des technischen Isopren 64 % Isopren und 36 % Trimethyläthylen enthält.

Zunächst wurde mit einer kleineren Menge dieses Materials folgender orientierender Versuch mit überschüssigem Katalysator gemacht. Das daraus mittels Aluminiumchlorid

unter Eiskühlung völlig kondensierte Rohprodukt wurde zuerst mit alkoholischem Kali, dann mit Alkohol ausgekocht sowie mit letzterem im Mörser tüchtig gerieben. Nachher wurde die Substanz in Vakuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet und nach den folgenden zwei Bestimmungen der Asche analysiert:

0,1434 g gaben 0,001 g Asche; 0,1211 g gaben 0,0009 g Asche.
Asche gefunden: 0,70%, 0,74%, im Mittel 0,72%.

N:r	angewandte Substanz	Aschefreie Substanz	CO_2	H_2O
I.	0,1343 g	0,1333 g	0,4224 g	0,1452 g
II.	0,1345 »	0,1335 »	0,4283 »	0,1469 »
III.	0,1269 »	0,1259 »	0,3994 »	0,1408 »
IV.	0,1366 »	0,1356 »	0,4304 »	0,1523 »

Die hieraus erhaltenen Prozentzahlen *(Reihe 1.)* zeigen, dass ausser der Asche auch ein gewisser Sauerstoffgehalt vorhanden ist. Da derselbe wahrscheinlich durch Luftoxydation während der Einwirkung, Isolierung, Reinigung sowie des Trocknens entstanden ist, und da die Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe im allgemeinen unter Addition von Sauerstoff an die Substanz zustande kommt, so gelangt man zu den wirklichen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff, wenn man die aus der Elementaranalyse hervorgegangenen Prozentzahlen auf 100 umrechnet *(Reihe 2.)*.

		I.	II.	III.	IV.
Reihe 1.	*C*	86,42%	87,50%	86,52%	86,56%
	H	12,19 »	12,31 »	12,51 »	12,56 »
		98,61%	99,81%	99,03%	99,12%

		I.	II.	III.	IV.	Mittel:
Reihe 2.	*C*	87,64%	87,67%	87,37%	87,33%	87,50%
	H	12,36 »	12,33 »	12,63 »	12,67 »	12,50 »
		100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Die verhältnismässig gute Übereinstimmung zwischen den auf 100 % bezogenen Werte der *Reihe 2.* lässt vermuten, dass die obigen Voraussetzungen bei der Berechnung richtig sind.

Um einen Übersicht darüber zu erhalten, welche Formeln den Werten der *Reihe 2* entsprechen, sei auf folgende Zusammenstellung über die berechneten *C*- und *H*-Werte für Isopren und Trimethyläthylen, sowie über einige mögliche Kombinationen zwischen verschiedenen Molen dieser Kohlenwasserstoffe bei der Kondensation hingewiesen:

N:r	Berechnet für:	Kondensationsprodukt bestehend aus	*C*	*H*
1.	C_5H_8	$(C_5H_8)_n$	88,13 %	11,87 %
2.	C_5H_{10}	$(C_5H_{10})_n$	85,59 »	14,41 »
3.	$C_{10}H_{18}$	$(C_5H_8+C_5H_{10})_n$	86,84 »	13,16 »
4.	$C_{15}H_{26}$	$(2\ C_5H_8+C_5H_{10})_n$	87,27 »	12,73 »
5.	$C_{20}H_{34}$	$(3\ C_5H_8+C_5H_{10})_n$	87,48 »	12,52 »
6.	$C_{25}H_{42}$	$(4\ C_5H_8+C_5H_{10})_n$	87,61 »	12,39 »
7.	$C_{25}H_{44}$	$(3\ C_5H_8+2\ C_5H_{10})_n$	87,09 »	12,91 »

Wir sehen, dass die obigen vier Analysen im Mittel (*C* 87,50 %, *H* 12,50 %) am besten mit einem kondensierten Kern von $(C_{20}H_{34})_n$ übereinstimmen, dessen Einheit aus drei Isopren- und einem Amylenmolekul besteht.

Versuch 2 b. Der *Hauptversuch* mit der Fraktion 4 (S. 11) des angewandten technischen Isoprens wurde nun in der Weise angestellt, dass der Katalysator nur *in kleiner Menge sowie allmählich* zugegeben wurde.

50 g der Fraktion wurden 48 Stunden nach Zusatz von 0,25 g, also ½ % fein gepulvertem Aluminiumchlorid in kaltem Wasser stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das an der Reaktion nicht beteiligte Rohmaterial (24 g) auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand in der Flasche (*2* R_1) wog 24,5 g; Verlust 1,5 g. — Von dem bis 50° übergehenden Destillat, dessen spec. Gew. $d_{15}=0{,}6735$, also etwas kleiner wie anfänglich war, wurden 21 g mit einer weiteren Menge von 0,25 g $AlCl_3$ 48 Stunden wie früher stehen gelassen. Nachher liess sich nichts mehr aus dem Wasserbade abdestillieren. Der Rückstand (*2* R_2) glich dem ersteren.

2 R_1 (das erste Kondensationsprodukt) wurde 2-mal mit alkoholischem Kali und 3-mal mit Alkohol ausgekocht, mit Dampf behandelt sowie über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, wobei 19 g fein verteilter, fester Substanz resultierten. Sie wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, vom 8 g unlöslichem Rückstand (*2* R_1A) abfiltriert und der Äther abdestilliert, wobei 10 g eines klebrigen

Extraktes ($2 R_1 B$) zurückblieben, das über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurde.

Die in Äther unlösliche Substanz $2 R_1 A$ wurde gepulvert und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet; 0,1937 g derselben gaben 0,0018 g oder 0,93 % Asche. Bei der Elementaranalyse erhielt man von 0,1388 g ursprünglicher oder 0,1375 g von Asche freier Substanz 0,4374 g CO_2 und 0,1533 g H_2O, woraus sich die Werte 1) berechnen, während die Werte 2) nach Abzug des Sauerstoffs (s. o.) erhalten werden:

1)	C	86,76 %	2)	C	87,43 %
	H	12,47 »		H	12,57 »
		99,23 »			100,00 »

Die 2-Werte stimmen, wie ersichtlich, mit dem Mittelzahl der obigen Analysen, die denen bei dem im kleineren Maasstabe und mit mehr $AlCl_3$ ausgeführten vorläufigen Versuch 2 a) erhaltenen Substanzen entstammen, ausgezeichnet überein.

Später wurde gefunden, dass die Substanz $2 R_1 A$ eine Gewichtszunahme zeigte, was darauf hinwies, dass sie entweder hygroskopisch war oder sich oxydierte. Da man bei den früheren Analysen keine diesbezügliche Vorsichtsmassregeln vorgenommen hatte, so wurde eine neue Substanzmenge in einem Wägegläschen eingeschlossen und von neuem in Vakuum getrocknet. Zugleich wurde beobachtet, dass der Körper $2 R_1 A$ etwas chlorhaltig war. Die Analysen ergaben dann folgendes:

0,2765 g Substanz gaben 0,0028 g =1,01 % Asche;
0,1337 » » » 0,0027 » $AgCl$ oder 0,50 % Cl;
0,1446 g, die 0,1431 g von Asche freie Substanz entsprechen, gaben 0,4590 » CO_2 und 0,1594 g H_2O, woraus sich ähnlich wie oben die Werte 1), sowie nach Abzug des Sauerstoffs die Werte 2) berechnen:

1)	C	87,48 %	2)	C	87,53 %
	H	12,46 »		H	12,47 »
		99,94 %			100,00 %

Es zeigt sich, dass der Sauerstoffgehalt hier nur unbedeutend war, sowie dass die auf 100 berechneten Werte 2) mit den früheren ausgezeichnet übereinstimmen.

Zur Charakterisierung der vorliegenden Substanz 2 R_1A, die zu der unlöslichen Gattung *A*. gehörte, wurden noch folgende Versuche ausgeführt:

Eine kleine Schmelzprobe desselben zeigte bei 205° Tropfenbildung auf den Wänden des Röhrchens. Bei steigender Temperatur, die bis auf 225° erhöht wurde, vermehrte sich diese, und beginnendes Sintern trat ein. 0,9 g der Substanz wurden 7 Stunden mit alkoholischem Kali auf 150° erhitzt, ohne dass eine Veränderung derselben beobachtet werden konnte.

Als 4,9967 g der Substanz 2 Stunden lang im Trockenschrank auf 110° erhitzt wurden, trat Sintern unter Braunfärbung ein. Gleichzeitig vermehrte sich das Gewicht dieser Menge um 0,1392 g. *Dies bedeutete eine Verwandlung der A-Substanz in löslicher B-Substanz.* Bei Behandlung mit Äther wurden nämlich etwa 2 g aufgelöst. Diese Menge glich, nach Entfernen des Äthers, der bei den ursprünglichen $AlCl_3$-Kondensation erhaltenen *B*-Substanz, worüber noch unten die Rede sein soll, nur war sie etwas dunkler gefärbt sowie fester als diese. — Der bei der Ätherbehandlung zurückgebliebene, in Äther unlösliche Körper war offenbar unveränderte *A*-Substanz (*2* R_1A). *Eine Depolymerisiering war eingetreten.*

Substanz 2 R_1B. Dieser in Äther lösliche Körper wurde analysiert:

0,3523 g Substanz liessen beim Glühen 0,0006 g Asche zurück; 0,1304 g derselben, die also 0,1302 g aschefreier Substanz entsprechen, gaben 0,4133 g CO_2 und 0,1385 g H_2O, woraus sich folgende Werte 1) und 2) berechnen:

	1)		2)
C	86,57 %	*C*	87,92 %
H	11,90 »	*H*	12,08 »
	98,47 %		100,00 %

Um festzustellen, ob der Körper *2* R_1B trocken war, wurden 3,5178 g desselben in Wägegläschen eingeführt und im Trockenschrank auf 110° erhitzt. Dabei wurde kein konstantes Gewicht erhalten. Die folgenden Zahlen zeigen vielmehr, dass eine langsame Zersetzung beim Erhitzen stattfindet:

Zeit des Erhitzens	Gewicht
2 Stunden	3,5457
7 »	3,5441
14 »	3,5413
21 »	3,5395
28 »	3,5363
35 »	3,5341

Die Alkoholextrakte, die beim Waschen, Auskochen etc. erhalten wurden, liessen beim Abdestillieren des Alkohols und Waschen mit Wasser einen öliger Rückstand zurück, der in Äther aufgenommen wurde. Nach Entfernen des Äthers destillierte bei etwa 50 mm Druck bei 140—250° 1,3 g eines gelben Öles vom Harzgeruch über. Im Kolben blieben 0,7 g eines zähflüssigen, gelben, harzartigen Produktes, das in Äther löslich war, zurück.

Das Produkt $2\,R_2$, das bei der erneuten Kondensation mittels 0,25 $AlCl_3$ aus 21 g des bei dem ersten Einwirkung nicht kondensierten technischen Isopren entstanden war, wurde erst mit alkoholischem Kali, dann mit Alkohol ausgekocht sowie mit Dampf behandelt. Die erhaltene klebrige Masse wog nach mehrstündigem Verweilen über Schwefelsäure im Vakuum 17 g und wurde dann mehrmals mit Äther behandelt. Ungelöst blieben 2,5 g der festen Substanz $2\,R_2A$, während nach Verdampfen des Äthers 12 g eines ätherlöslichen, klebrigen Körpers $2\,R_2B$ zurückblieben.

Von $2\,R_2A$, der ätherlöslichen Substanz, wurde eine Bestimmung der Asche — 0,3500 g gaben 0,0015 g = 0,43% Asche — sowie eine Verbrennung ausgeführt:

0,1304 g des ursprünglichen Körpers, welche Menge 0,1298 g aschenfreie Substanz entsprechen, gaben 0,4120 g CO_2 und 0,1431 g H_2O.

	1)		2)	
	C	86,57% bezw.	C	87,51%
	H	12,36 »	H	12,49 »
		98,93%		100,00%

Die auf 100% berechneten C- und H-Werte fallen also wieder mit denen auf die Zusammensetzung $(C_{20}H_{34})_n$ (vergl. S. 14) berechneten zusammen.

1,605 g von $2\,R_2A$ wurden im Trockenschrank 2 Stunden auf 110° erhitzt, wobei sich der Körper dunkel färbte und sein Gewicht mit 0,0193 g vermehrt wurde.

$2\,R_2B$. Diese ätherlösliche Substanz, die zunächst im Vakuum und dann im Trockenschrank bei 110° getrocknet worden war, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,5129 g gaben 0,0002 g = 0,04% Asche;
0,1364 g » 0,0013 g $AgCl$, woraus Cl = 0,24% berechnet wird; 0,1368 g, die 0,1363 g von an Asche freier Substanz entsprachen, gaben 0,4330 g CO_2 und 0,1545 g H_2O, oder

	1)		bezw.	2)	
C	86,39%			C	87,24%
H	12,64 »			H	12,76 »
	99,03%				100,00%

Hieraus ist ersichtlich, dass auch hier die ätherlösliche *B*-Substanz ihrer Zusammensetzung nach nicht nur mit der gleichzeitig gebildeten, unlöslichen *A*-Substanz sondern auch mit der anderen aus demselben Rohmaterial (Fraktion 4, S. 11) erhaltenen Produkten (s. o.) übereinstimmt.

1,1 g der Substanz $2\,R_2B$ wurden im Einschlussrohr 7 Stunden lang mit 40 ccm 10-proz. alkoholischem Kali auf 150° erhitzt. Die Hauptmenge blieb hierbei offenbar unverändert, indem nur 0,1 g eines klebrigen Stoffes in Lösung gegangen war. — Um festzustellen, ob $2\,R_2B$ trocken war, wurden 5,5167 g des Körpers im Trockenschrank auf 110° erhitzt. Es trat jedoch, wie folgende Zahlen ergeben, keine Gewichtskonstanz ein:

Zeit	Gewicht
2	5,5135 g
7	5,5037 »
14	5,4867 »
21	5,4736 »
28	5,4618 »
35	5,4425 »

C. Genaue Versuche mit technischem Isopren.

Versuch 3. Es wurde nun beobachtet, dass bei den letzten Analysen der Kondensationsprodukte das im Chlorcalcium-

rohr kondensierte Wasser sauer reagierte, was wohl auf dem Chlorgehalt der Substanz zurückzuführen war. Die Menge war allerdings nicht bedeutend, jedoch lag hier eine Fehlerquelle vor, welche die Analysen, und besonders die Wasserstoffbestimmung, aber auch die erhaltenen Kohlenstoffprozente bezüglich der Genauigkeit nachteilig beeinflusste. Nachdem einige Analysen unter Anwendung von Bleichromat keine gute Resultate gegeben hatten, wurde die Fehlerquelle in sämtlichen weiteren Analysen in der Weise möglichst vollständig entfernt, dass letztere wohl mit Kupferoxyd ausgeführt, dass aber die letzten 7—8 Brenner des Verbrennungsofens abgestellt waren. Dabei wurde der ganze Chlorgehalt in Form von Kupferchlorid in dem langen Rohr kondensiert. Tatsächlich war das in dem $CaCl_2$-Apparat kondensierte Wasser nachher immer neutral. Die Analysen dürften nachher völlig zuverlässig sein. — Um den oxydierenden Einfluss des Luftsauerstoffs möglichst zu entgehen, wurden die Kondensationsprodukte nur kurze Zeit vor der Analyse an der Luft liegen gelassen.

Der Versuch 3 wurde mit der bei 32—34,5° siedenden Fraktion 3) desselben technischen Isoprens (S. 11) ausgeführt, wie die vorhergehenden Versuche. Die Konstanten derselben waren $d_{15}^{15} = 0{,}6750$ sowie $n = 1{,}40782$ ($i_D^{15} = 53° 28'$), woraus $MR = 24{,}85$.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 25 g der Isoprenfraktion mit 0,12 g feingepulvertem $AlCl_3$ (0,48 %) mehrere Tage in kaltem Wasser stehen gelassen, dann der unverbrauchte Kohlenwasserstoff (Isopren I.) vom Wasserbade bis 50° zu einer Menge von 18 g abdestilliert, wobei das Kondensationsprodukt ($3\ R_1$) zurückblieb.

Isopren I. wurde destilliert, wobei es aus dem Wasserbade vollständig bei 34—37° als Flüssigkeit überging,deren Konstanten waren: $d_{15}^{15} = 0{,}6745$, $n = 1{,}40782$ ($i_D^{15} = 53° 28'$). 15 g des Kohlenwasserstoffs, der also mit dem Ausgangsmaterial identisch war, wurden von neuem mit 0,12 g $AlCl_3$ wie früher kondensiert. Nach 48 Stunden wurden 7 g unverbrauchten Kohlenwasserstoffs (Isopren II.) von dem kondensiertem Rückstand ($3\ R_2$) abdestilliert. Beim Umdestillieren ging letzteres bei 35—38° über. Wegen der für die Bestimmung mit der M o h r'schen Wage zu kleinen Menge wurde das spec. Gewicht nicht festgestellt. Für n erhielt man 1,40611 ($i_D^{11,5} = 53° 45'$), welche Konstante also so ziemlich mit der ursprünglichen übereinstimmte.

5 g von Isopren II. wurden schliesslich wieder mit 0,1 g $AlCl_3$ kondensiert. Nach 2-tätigem Stehen ging nichts von dem Kondensationsprodukt ($3\ R_3$) aus dem Wasserbade über.

Die Kondensationsprodukte $3\ R_1$, $3\ R_2$ und $3\ R_3$ wurden mehrmals mit Alkohol [1]) ausgekocht und nach dem Trocknen mit Äther einigemal geschüttelt, wobei sie in den unlöslichen *A*- und löslichen *B-Körper* zerfielen. In dem vorliegenden Versuch 3 mit technischem Isopren war der Gehalt an *B-Körper* in $3\ R_1$ und $3\ R_2$ so klein, dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte, in $3 R_3$ war letzteres Derivat in dem Ätherextrakt in genügender Menge und ausserdem aschenfrei vorhanden. Diese Substanz $3\ R_3B$ zeigte sich *als fest*. Sie sinterte von 40° an und schmolz vollständig bei 70—75°. Die in drei Versuchen auftretenden Körper $3\ R_1A$, $3\ R_2A$ und $3\ R_3A$ waren wie gewöhnlich fest, etwas gelbstichig und hochschmelzend. Wie andere *A*-Körper sind sie leicht und gleichen am meisten der gewöhnlichen Plauzenstärke.

Die alkoholischen Lösungen, die beim Kochen dieser *A*-Körper resultierten, enthälten kleine Mengen eines nach Sesqviterpenen riechenden Öles.

Die Analysen der somit bei den nach einander erfolgenden Kondensationen entstandenen drei *A*-Körper sowie einer *B*-Körper ergaben folgendes.

1) $3\ R_1A$: 0,1329 g gaben 0,00125 g = 0,94% Asche.
0,1388 » (aschefreie Substanz 0,1375 g) gaben 0,4323 g CO_2 und 0,1462 g H_2O;
0,1393 g (aschefreie Substanz 0,1388 g) gaben 0,4356 g CO_2 und 0,1492 g H_2O.

2) $3\ R_2A$: 0,1424 g gaben 0,001 g = 0,70% Asche;
(Gewicht 2,0418 g) 0,1383 g, entspr. von Asche freier Substanz 0,1373 g, gaben 0,4338 g CO_2 und 0,1484 g H_2O.

3) $3\ R_3A$: 0,2233 g gaben 0,002 g = 0,90% Asche.
(Gewicht 1,8544 g) 0,1393 g, entspr. aschefreie Substanz 0,1381 g, gaben 0,4377 g CO_2 und 0,1514 g H_2O.

4) $3\ R_3B$: war frei von Asche; 0,1385 g gaben 0,4316 g CO_2 und 0,1505 g H_2O.

[1]) Das Produkt $3\ R_1$ wurde wie früher zuerst mit alkoholischem Kali ausgekocht. Weil hierbei eine Braunfärbung eintrat, wurden die übrigen Produkte lediglich mit kochendem Alkohol mehrmals behandelt, was auch bei allem übrigen Proben seitdem ausgeführt wurde.

Aus obigen Zahlen berechnen sich für ursprüngliche Substanz *(Reihe 1)* sowie für Asche- und Sauerstoff-freie Substanz *(Reihe 2)* in Prozenten:

	Erste Reihe:				*Zweite Reihe:*			
	$3\,R_1A$ (im Mittel)	$3\,R_2A$	$3\,R_3A$	$3\,R_3B$	$3\,R_1A$ (im Mittel)	$3\,R_2A$	$3\,R_3A$	$3\,R_3B$
C	85,92	86,17	86,44	84,99	87,74	87,70	87,58	87,58
H	11,99	12,09	12,26	12,16	12,26	12,30	12,42	12,42
	97,91	98,26	98,70	97,15	100,00	100,00	100,00	100,00

Hieraus geht die wichtige Tatsache hervor, dass *die bei der stufenweise durchgeführten Kondensation mit $AlCl_3$ nacheinander auftretenden unlöslichen Kondensationsprodukte, wenn man den C- und H-Gehalt auf 100 bezieht, prozentuell gleich zusammengesetzt sind.* Ob auch die in einer Stufe auftretenden *A*- (unlöslichen) und *B*- (löslichen) Körper, wie dies hier am Paare $3\,R_3A$ und $3\,R_3B$ der Fall, allgemein den gleichen Prozentgehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen, konnte hier nicht endgültig festgestellt werden.

Versuch 4. Derselbe wurde wieder mit dem in dem Versuch 2 angewandten 4 Fraktion (Siedep. 34,5 bis 35,5°) des technischen Isoprens (S. 11) ausgeführt, die die Konstanten $d_{15}^{15}=0{,}6755$, $n=1{,}40792$ ($i_D^{15}=53°27'$) zeigte. Der Hauptzweck des vorliegenden Versuchs war, den oxydierenden Einfluss der Luft noch vollständiger wie früher auszuschalten. Zu dem Ende wurde die Kondensation in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt.

Zu diesem Zweck wurden 25 g der Fraktion 34,5—35,5° neben 0,12 g $AlCl_3$ in ein stark gekühltes Einschlussrohr eingeführt, worin CO_2 während ½ Stunde durchgeleitet, und das nachher zugeschmolzen wurde. Nach 48 Stunden wurde geöffnet, und der nicht verbrauchte Isoprenmenge (19 g) aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand $4\,R_1$ wurde sogleich mit Alkohol übergossen.

16 g des Destillates und 0,12 g $AlCl_3$ wurde nachher ganz wie oben behandelt. Als das Rohr nach 48 Stunden geöffnet wurde, war alles kondensiert worden, denn nichts destillierte vom Wasserbade heraus. Der Inhalt des Rohrs ($4\,R_2$), wie auch das Produkt

ΔR_1 wurden mehrmals mit Alkohol ausgekocht, wobei nur eine kleine Menge eines sesqviterpen-artig riechenden Öls in Lösung ging. Die extrahierten Körper behandelte man nachher wiederholt mit Äther. Dabei nahm derselbe die löslichen B-Körper unter Zurücklassen der A-Körper auf. Es resultierten demnach folgende Produkte und Gewichtsmengen:

	ΔR_1A	ΔR_1B	ΔR_2A	ΔR_2B.
Menge	1,1612 g	0,4948 g	6,0126 g [1])	—

Analysiert wurden ΔR_1A, ΔR_2A sowie ΔR_2B, die sämtlich fest waren. Das Produkt ΔR_1B konnte nämlich nicht völlig fest erhalten werden.

1) ΔR_1A: 0,1803 g gaben 0,0018 g oder 1,00% Asche.
0,1296 », entspr. 0,1283 aschefreier Substanz, gaben 0,4073 g CO_2 und 0,1390 g H_2O.
2) ΔR_2A: 0,2633 g gaben 0,0007 g = 0,27% Asche.
0,1474 g, entspr. 0,1470 g aschefreier Substanz, gaben 0,4657 g CO_2 und 0,1601 g H_2O.
3) ΔR_2B: Aschefrei. 0,1269 g Substanz gaben 0,3969 g CO_2 und 0,1377 g H_2O.

Hieraus berechnen sich für aschefreie Substanz *(Reihe 1.)* sowie für asche- bezw. sauerstoff-freie Substanz *(Reihe 2.)* in Prozenten:

	Erste Reihe.			*Zweite Reihe.*		
	ΔR_1A	ΔR_2A	ΔR_2B	ΔR_1A	ΔR_2A	ΔR_2B
C	86,58	86,40	85,30	87,72	87,54	87,64
H	12,12	12,18	12,14	12,28	12,46	12,36
	98,70	98,58	97,44	100,00	100,00	100,00

Auch hier zeigen die A- und B-Körper desselben Kondensationsversuches (ΔR_2A und ΔR_2B) eine völlig übereinstimmende Zusammensetzung, was in Anbetracht des gleichen Resultats in dem Versuch 3) den Beweis dafür liefert, *dass die aus demselben Isopren- und Amylenhaltigem Material gebildeten A- und B-Körper dieselbe Zusammensetzung zeigen.* Dadurch wird der unter Versuch 3) hergeleitete allgemeine Satz dahin erweitert, *dass die aus demselben amylenhaltigen Isopren mittels Aluminiumchlorid konden-*

[1]) Die gute Ausbeute in diesem Falle dürfte darauf beruhen, dass bei der Kondensation frisch bereitetes $AlCl_3$ angewandt worden war.

sierten Produkte, ob sie in einer oder mehreren Stufen, bezw. ob sie unlöslich oder löslich sind, in Bezug auf ihre auf 100 Teile berechneten C- und H-Werte prozentuell gleich zusammengesetzt sind.

Wenn man diese prozentischen Werte aus den mit grössten Sorgfalt ausgeführten Versuchen 3) und 4) mit einander vergleicht, zu welchem Zwecke wir die Analysen der sieben analysierten Substanzen nochmals zusammenstellen:

	$3\,R_1A$	$3\,R_2A$	$3\,R_3A$	$3\,R_3B$	$4\,R_1A$	$4\,R_2A$	$4\,R_2B$	*Mittel*
C	87,74	87,70	87,58	87,58	87,72	87,51	87,64	*87*,63 %
H	12,26	12,30	12,42	12,42	12,28	12,46	12,36	*12*,37 »

so ergiebt sich, dass die Mittelzahl nicht mehr, wie im Versuch 2 (vergl. S. 14 und 17), völlig mit der Bruttoformel $(C_{20}H_{34})n = (3\,C_5H_8 + C_5H_{10})n$ mit C 87,48 % und $H = 12{,}52$ %, sondern am besten mit der Formel $(C_{25}H_{42})_n = (4\,C_5H_8 + C_5H_{10})n$ übereinstimmt (vergl. die berechneten Werte S. 14), die C 87,61 % und H 12,39 % entspricht.

D. Versuche zur Darstellung bromhaltiger Abkömmlinge der Kondensationsprodukte.

a. Der Körper $4\,R_2B$.

Versuch 5. Wie früher angegeben, färben sämtliche *A*- und *B*-Körper Bromlösungen ziemlich leicht ab und sind demnach *ungesättigt*. Da wir nunmehr in der zuletzt beschriebenen Verbindung $4\,R_2B$ über einen reinen, löslichen Kohlenwasserstoff verfügten, so wurde versucht, die Additionsfähigkeit und damit die Anzahl Doppelbindungen darin festzustellen.

Zu einer Lösung von 1,3188 g der Substanz in wenig Chloroform wurde eine Bromlösung in demselben Lösungsmittel, die 0,0859 Brom pro ccm enthielt, langsam unter Kühlung zugetröpfelt. Schon bei den ersten Tropfen trat Gelbfärbung und Bromwasserstoffentwickelung ein, was die Schwierigkeit, ein einheitliches Produkt zu erhalten, sogleich anzeigte. Zur Schätzung des maximalen Aufnahmevermögens wurde doch eine Menge von Brom, die sich aus

der Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ berechnete zugegeben und nachher 12 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wurde nachher in überschüssigen Alkohol gegossen, das ausgefällte Produkt mit demselben gewaschen sowie in Vakuum zum konstanten Gewicht von 1,8776 getrocknet und analysiert:

0,1538 g Substanz, worin indes nur 97,44% (S. 22) oder 0,1499 g Organisches, gaben 0,1903 g *AgBr*:

Gefunden:	Berechnet für $(C_{20}H_{34}Br_4)_n$:	für $(C_{25}H_{42}Br_4)_n$:
Br 54,03%	53,87%	48,28%
	für $(C_{10}H_{16}Br_2)_n$	
	54,05%	

Die Brommenge stimmt mit der für $C_{10}H_{16}Br_2$ bezw. $C_{20}H_{34}Br_4$ gut überein, jedoch muss in Anbetracht der *HBr*-Abspaltung in Frage gestellt werden, ab nicht eine grössere Brommenge als die theoretische tatsächlich aufgenommen worden ist.

Da man auf Grund der relativ trägen Bromaddition in Zweifel blieben konnte, ob die untersuchte Substanz $4\,R_2B$ überhaupt ungesättigt war, wurde noch eine Addition von Bromwasserstoff an dieselbe vorgenommen.

1 g der Substanz sowie 10 g bei 0° gesättigten Bromwasserstoff-Eisessigs wurden im Einschlussrohr 8 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich der Inhalt fest und stark dunkelgefärbt. Das Produkt wurde pulverisiert und mit Alkohol mehrmals gewaschen, filtriert, getrocknet und im Chloroform gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit Alkohol gefällt, die Fällung filtriert und im Vakuum zum konstanten Gewicht von 0,5246 g getrocknet.

0,1399 g der 97,44-proz. Substanz gaben 0,0530 g *AgBr*, woraus sich 16,54% Brom auf 100-proz. Kohlenwasserstoff berechnet. Die Theorie für $(C_{25}H_{42}\,.\,HBr)_n$ würde 18,88% Brom entsprechen.

Es wurde also die vorausgesetzte Menge von *HBr* nur angenähert gefunden. *Jedoch geht aus diesem Versuch sicher hervor, dass der untersuchte B-Körper ungesättigt ist.*

b. Der Körper $4\,R_2A$.

Versuch 6. Das angewandte Versuchsobjekt war als *A*-Körper unlöslich, weshalb die Versuche, und besonders die

Bromaddition, nur qualitativ ausgeführt werden konnte, indem man sich hier mit dem Nachweis begnügte, dass tatsächlich Halogen aufgenommen wurde.

Zu 0,1310 g in Chloroform aufgeschlämmter Substanz wurden 0,2791 g im selben Lösungsmittel aufgelöstes Brom zugegeben. Das abfiltrierte Produkt wurde im Vakuum getrocknet und wog 0,1738. Es waren also wenigstens 0,0428 g Brom (etwa 33 %) aufgenommen worden.

Bromwasserstoffaddition. 0,5 g vom Körper $4\ R_2A$ wurden wie beim $4\ R_2B$ mit 5 g Bromwasserstoff-Eisessig behandelt. Das körnige, dunkelbraune Produkt quoll mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Chlorkohlenstoff. Es wurde mit Alkohol gewaschen und mit Äther verrieben, wobei es heller wurde, sowie in Vakuum zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1359 g Hydrobromid, das aus dem 98,56-proz. (S. 22) Ausgangsmaterial erhalten worden war, gaben 0,0670 g $AgBr$, woraus sich auf 100-proz. Substanz 21,28 % Br berechnet. Die Theorie für $(C_{20}H_{34} \cdot HBr)_n$ beträgt 22,54 %, für $(C_{25}H_{42} \cdot HBr)_n$, wie schon angegeben, 18,88 % Br.

Die Additionsfähigkeit des unlöslichen *A*-Körpers ist also auch festgestellt. Allgemein sind also

sowohl die unlöslichen A- wie die löslichen B-Körper der $AlCl_3$-Kondensation von Isopren-Amylenmischung ungesättigt, und zwar besitzen sie fast die gleiche Additionsfähigkeit.

E. Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf reinem Isopren bezw. reinem Trimethyläthylen.

Nachdem die vorhergehenden Versuche mit technischem (amylenhaltigem) Isopren ausgeführt worden waren, sollte bei der Fortführung der Arbeit die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf künstlichen Gemischen von Isopren und Trimethyläthylen bezw. von Isopren und einigen anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, besonders der Terpenreihe, untersucht werden. Dabei war es aber besonders wichtig zu wissen, wie sich das kondensierende Agenz *zum Isopren bezw. Trimethyläthylen für sich verhält.*

7. Versuch mit reinem Isopren. Der Kohlenwasserstoff war mittels der Isoprenlampe von Harries und Gott-

lob[1]) aus Carven dargestellt und nachher fraktioniert worden. Die bei 32,5—34,5° siedende Hauptmenge hatte die Dichte $d_{15}^{15}=0,6785$ sowie $n_D=1,42285$ (aus $i_{16}=50°57'$) sowie $MR=25,51$. Die Analyse der Fraktion bestätigte die Reinheit:

0,1640 g gaben 0,5310 g CO_2 und 0,1734 g H_2O:

Berechnet für C_5H_8:		Gefunden
C	88,13%	88,30%
H	11,87 »	11,83 »

30 g dieses Isoprens wurden den 25 Januar 1913 mit 0,15 fein gepulvertem Aluminiumchlorid in ein Einschlussrohr eingeführt, aus dem die Luft mittels Kohlendioxyds verdrängt worden war, und das Rohr, da keine Reaktion wie bei den früheren Versuchen zu bemerken war, längere Zeit bei gewöhnlicher Wärme stehen gelassen. Den 1 Juli desselben Jahres war in dem Rohr nur eine sehr kleine Menge bräunlicher Substanz, die sich auf dem Aluminiumchlorid abgesetzt hatte, zu bemerken. Noch nach einem weiteren Jahr war die allergrösste Menge des Isoprens unverändert geblieben. Das Rohr wurde nun geöffnet, und der leicht flüssige Inhalt destilliert, wobei 28,5 g unverändertes, bei 34° siedendes Isopren zurückgewonnen wurde. Der unbedeutende Rückstand 0,15 g im Destillierkolben war zähe wie Kautschuk und glich demjenigen völlig, den man beim Stehen einer anderen Probe desselben Isoprens bei gewöhnlicher Temperatur erhalten hatte. Der Rückstand im Rohr bestand aus unverändertem $AlCl_3$ und wurde beim Aufgiessen von Wasser heftig zersetzt. Dabei blieben allerdings unbedeutende Mengen einer im trocknen Zustande gelben, leichten Substanz zurück, die den oben beschriebenen A-Körpern aus technischem Isopren ähnlich waren. Ich lasse jedoch unentschieden, ab die Bildung derselben nicht etwa unter Mitwirkung unbedeutender Mengen von Amylen vor sich gegangen war, die vielleicht doch in dem sonst reinen Isopren vorhanden waren.

8. **Versuch mit Trimethyläthylen.** 20 g von diesem Kohlenwasserstoff wurde mit 0,25 g $AlCl_3$ versetzt, wozu nach 48

[1]) Annalen d. Chemie *383*, 228 (1911).

Stunden nochmals 0,25 g $AlCl_3$ zugefügt wurden, das Gemenge blieb weitere 48 Stunden stehen. Beim Destillieren vom Wasserbade blieben 4,31 g im Rückstand, der beim mehrmaligem Schütteln mit Äther eine flockige, in Äther unlösliche Substanz zurückliess [1]). Letztere war aber *in Alkohol löslich* und wurde daraus nicht mit Wasser, wohl aber mit Äther ausgefällt. Das Produkt war also nicht mit denjenigen oben beschriebenen ähnlich, die man aus den Mischungen von Isopren und Trimethyläthylen mit Aluminiumchlorid erhalten hatte. — Die filtrierte Ätherlösung liess ein alkohollösliches Öl vom terpenartigem Geruch zurück.

F. Versuche mit Gemischen von reinem Isopren bezw. Trimethyläthylen.

Versuch 9. 15 g reines Isopren (S. 26) und 15 g Trimethyläthylen (Kahlbaum) vom Siedep. 37—39° wurden unter Zusatz von 0,15 g $AlCl_3$ in einer CO_2-Atmosphäre in ein Rohr eingeschmolzen.

Nach 3 Tagen, als die Kondensation z. T. eingetreten war, wurde das Rohr geöffnet, und weitere 0,15 g $AlCl_3$ zugegeben, CO_2 eingeleitet, wieder zugeschmolzen, und 6 Tage, bis keine Zunahme des Kondensationsproduktes zu bemerken war, stehen gelassen. Nach dem Öffnen wurden aus dem Wasserbade 16 g leicht flüchtige Ausgangsmaterialien abdestilliert. Die erhaltene Flüssigkeit zeigte bei 18,7° den Brechungswinkel $i = 54° 20'$, woraus sich $n = 1,40270$ und Isopren 47% sowie Trimethyläthylen 53% berechnen. Es war also *eine obwohl kleine Steigerung* im Amylengehalt eingetreten.

Der nicht flüchtige Rückstand wurde wie früher behandelt, d. h. mit Alkohol mehrmals ausgekocht, sowie der abfiltrierte Körper einige Mal mit Äther ausgezogen. Dabei ging der grössere Teil in Lösung. Diese liess nach Abdampfen und Stehen in Vakuum eine zunächst zähe, dann feste amorphe Masse, *(9 RB)* die arabischem Gummi glich, in einer Menge von 5,4 g zurück. Der zurückgebliebene, in Äther unlösliche *A*-Körper (*9 RA*) wog nach Trocknen im Vakuum bis Konstanz 0,3496 g. Die Analyse des letzteren ergab:

---

[1]) Annalen d. Chemie *324*, 1 (1902).

0,1351 g gaben 0,3928 g CO_2, 0,1375 g H_2O sowie — als Rückstand im Porzellanschiffchen 0,0094 g = 6,96% Asche. Hieraus berechnet sich für die aschefreie Substanz (0,1257 g) direkt die mit 1), und auf 100% C und H bezogen die mit 2) bezeichneten Zahlen:

1) C	85,23%	2) 87,17%
H	12,55 »	12,83 »
	97,78%	100,00%

Mit der ätherlöslichen B-Körper (9 RB) wurde nach der von Harries[1]) angegebenen Schnellmethode ein Vulkanisierungsversuch bei gewöhnlicher Wärme ausgeführt, der doch resultatlos verlief.

Versuch 10. Bei diesem sowie bei sämtlichen nachstehend noch zu beschreibenden Versuchen wurde ein mittels der Isoprenlampe dargestelltes reines Isopren mit folgenden Konstanten angewandt: Siedepunkt 33—35,3°, d_{15}^{15}=0,6840 und i_{20}=51° 38′, woraus n=1,4207.

Es wurden je 5 g Isopren und Amylen in einem *Erlenmeyer*-Kolben mit 0,05 g $AlCl_3$ versetzt, wobei die Temperatur während der ersten 24 Stunden auf 0° abgekühlt, dagegen während den folgenden 24 Stunden auf Zimmerwärme gehalten wurde. Darauf wurden weitere 0,05 g des Chlorids zugegeben und nochmals 48 Stunden stehen gelassen. Das Gewicht des Kolbeninhalts war dann 10,02 g so dass fast kein Verdunsten stattgefunden hatte. Dann schliesslich wurde das flüchtige aus dem Wasserbade abdestilliert, wobei ein Rückstand (*10 R*) von 3,25 g zurückblieb.

Das Destillat hatte die Brechungswinkel i_{17}=54° 20′, woraus n=1,40270 erhalten wurde. Nach der Tabelle S. 12 enthielt es also 47% Isopren und 53% Amylen. Wieder konnte also eine wenn auch kleine Vermehrung des Amylengehaltes verzeichnet werden. *Folglich hatte*, wie im Versuch 9, *das Isopren zum grösseren Betrage an der Kondensation teilgenommen als das Amylen.*

Der Rückstand *10 R* wurde mehrmals mit Äther geschüttelt, wobei schliesslich eine flockige Substanz *10 RA* (Gewicht 0,41 g) zurückblieb, während sich der Ätherrückstand, der beim 2-maligem Auskochen mit Alkohol weiss und fest geworden war (*10 RB*), auch diesmal grösser heraus-

[1]) Annalen d. Chemie *383*, 194 ff. (1911).

stellte. Letzterer wurde noch mit Aceton und dann nochmals mit Alkohol ausgekocht und wog nach dem Trocknen im Vakuum 1,33 g.

Die Analyse der beiden Produkte ergab:

10 RA: 0,1413 g gaben 0,3885 g CO_2 und 0,1400 g H_2O;
10 RB: 0,1375 » » 0,4301 » » » 0,1484 » »

Hieraus berechnen sich direkt die Zahlen der Reihe 1), und wenn man diese auf 100 bezieht, die der Reihe 2):

1) *10 RA*:	C	74,99 %;	2) *10 RA*:	C	87,12 %
	H	11,08 »		H	12,88
		86,07 %			100,00 %
1) *10 RB*:	C	85,31 %;	2) *10 RB*:	C	87,60 %
	H	12,07 »		H	12,40 »
		97,38 %			100,00 %

Versuch 11 unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur darin, dass auf 5 g Isopren und 5 g Amylen 0,10 $AlCl_3$ je zweimal zur Anwendung kann, sowie dass der Hauptteil der Substanz, weil unverändertes $AlCl_3$ vorhanden war, abdekantiert wurde. Flüchtige Kohlenwasserstoffe destillierten aus dem Wasserbade diesmal nur etwa 3,5 g über; $i_{17,5}$ war darin 54° 57′ und $n = 1,39906$. Der Isoprengehalt berechnet sich also auf 36 %, der Amylengehalt auf 64 %. Es war diesmal wieder ein grösserer Isoprenverbrauch als der von Amylen zu verzeichnen. Der Rückstand (6,09 g) nach der Destillation (*11 R*) wurde wie früher mit Äther in unlösliches *11 RA* und lösliches *11 RB* vom Gewicht 0,47 g bezw. 2,35 g geteilt, die nach dem Trocknen analysiert wurden; die Berechnung fand wie im Versuch 10 statt:

11 RA: 0,1290 g gaben 0,3746 g CO_2 und 0,1279 g H_2O;
11 RB: 0,1397 » » 0,4414 » » » 0,1550 » » ; gefunden wurde:

1) *11 RA*:	C	79,20;	1) *11 RB*:	C	86,17
	H	11,09		H	12,41
		90,29			98,58
2) *11 RA*:	C	87,71;	2) *11 RB*:	C	87,11
	H	12,29		H	12,59
		100,00			100,00

Es wurde ein Versuch zum Vulkanisieren von *11 RB* (vergl. S. 28) gemacht, der jedoch scheiterte, indem sich Alles in der Vulkanisierungsflüssigkeit auflöste.

Molekulargewichtsbestimmung:

Eine derartige Bestimmung war natürlich nur mit dem *B*-Körper ausführbar:

1. In Chloroformlösung (ebullioskopisch; $k=35{,}9$):

Chloroform:	*Substanz 11 RB:*	δ	*M*
1) 20,11 g	0,9457 g	0,017°	10,030
2) »	1,5868 »	0,100°	2,861
3) »	1,9476 »	0,123°	2,855

2. In Ätherlösung (ebullioskopisch; $k=21{,}6$)

Äther	*Substanz 11 RB*	δ	*M*
4) 11,91 g	0,7021 g	0,020°	6,475
5) »	1,5223 »	0,072°	3,905

Hieraus ergiebt sich, dass das Molgewicht bei dem untersuchten *B*-Körper wegen der Grösse desselben nicht gerade unbestimmbar ist, jedoch scheint eine bedeutende Molekulassociation in den verdünnteren Lösungen vorzukommen. Am wahrscheinlichsten ist, dass *M* dem Wert von etwa 2,860 nach den gut übereinstimmenden Bestimmungen 2) und 3) in Chloroform am nächsten kommt. Für ein Molekul $(C_{25}H_{42})_8$ berechnet sich, die Zahl 2,736 die tatsächlich wegen des im Körper *11 RB* vorhandenen Sauerstoffgehalts von etwa 1,42 % (s. o. die Analyse 1) *11 RB*) etwas grösser sein müsste.

Im **Versuch 12)** wurde die Aluminiumchloridmenge noch weiter auf zweimal 0,15 g erhöht aber die Arbeitsweise war die gleiche wie in den beiden vorhergehenden. Das unter 100° flüchtige Kohlenwasserstoff-gemisch, etwa 3 g, zeigte den Brechungswinkel $i_{18,3} = 55° 27'$ und $n=1{,}39614$, woraus 27 % Isopren und 73 % Amylen berechnet wurden. *Mit der Steigerung der Menge des kondensierenden Katalysators wird*

jedesmal grössere Mengen Isopren im Verhältnis zum Amylen in dem Gemenge gleicher Teile von beiden in Anspruch genommen (vergl. Versuch 10) und 11).

Der Rückstand *12 R* (6,79 g) nach der Destillation in dem ätherunlöslichen Körper *12 RA* und dem löslichen *12 RB*, vom Gewicht 0,29 g bezw. 2,79 g, wurden getrennt und analysiert; die Berechnung fand wie im Versuch 10) und 11) statt:

12 RA: 0,1149 g gaben 0,3363 g CO_2 und 0,1184 g H_2O;
12 RB: 0,1249 g » 0,3924 g » » 0,1360 g » . Gefunden wurde:

1) *12 RA*:	*C* 79,83;	1) *12 RB*:	*C* 85,68
	H 11,47		*H* 12,18
	91,30		97,86
2) *12 RA*:	*C* 87,43;	2) *12 RB*:	*C* 87,56
	H 12,57		*H* 12,44
	100,00		100,00

Hier herrscht, wie ersichtlich, eine besonders gute Übereinstimmung in der Zusammensetzung des *A*- und *B*-Körpers.

An dieser Stelle sei eine Zusammenstellung der Analysen für die auf 100 % berechneten *C*- und *H*-Werte, der *A*- und *B*-Körper, die aus den Versuchen 10—12 erhalten wurden, in Prozenten gegeben:

	10 RA:	*11 RA*:	*12 RA*:	**im Mittel:**
C	87,12	87,71	87,43	*87,42*
H	12,88	12,29	12,57	*12,58*
	10 RB:	*11 RB*:	*12 RB*:	**im Mittel:**
	87,60	87,41	87,56	*87,52*
	12,40	12,59	12,44	*12,48*

Diese Zahlen stimmen mit den früheren, in ähnlicher Weise aus technischen Isopren erhaltenen gut überein, die für $n\,C_{20}H_{34}$ $(3\,C_5H_8+C_5H_{10})_n$ bezw. $n\,C_{25}H_{42}$ $(4\,C_5H_8+C_5H_{10})_n$ mit *C* 87,48 %, *H* 12,52 % bezw. *C* 87,61 %, *H* 12,39 % berechnet wurden. Eine andere Zusammensetzung erhielten dagegen die Kondensationsprodukte, wenn man wie in den Versuchen 13), 14), und 15) die Amylenmenge verminderte (S. u.).

Addition von Brom an 12 RB. 1 g des Körpers wurde in 100 g Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit 5 ccm in 50 g Chloroform aufgelöstem Brom versetzt. Nach 3-stündigem Stehen bei 0° wurde Alles in 600 g Alkohol gegossen, filtriert, mit Alkohol bis zur Farblosigkeit gewaschen und über Schwefelsäure in Vakuum getrocknet. Analyse:

0,1590 g gaben 0,1824 g $AgBr$, woraus $Br = 48,82\%$, während die Substanz $(C_{25}H_{42}Br_4)_n$ 48,31% Br entspricht.

Ein Versuch, *das Molgewicht des Bromids* in Chloroform ebullioskopisch zu bestimmen, schlug fehl, weil eine sichere Steigerung des Siedepunktes nicht beobachtet werden konnte. Unter Voraussetzung, dass die Verbindung einheitlich wäre, worüber keine Sicherkeit zu gewinnen ist, sowie dass man es auch hier tatsächlich mit einer Molekulargrösse von etwa 2,860 für den ursprünglichen Kohlenwasserstoff zu tun hätte (vergl. die obige Molgewichtsbestimmung S. 30), die ungefähr die Formel $(C_{25}H_{42})_8$ entsprechen würde, so würde dies für das entsprechende Bromid $(C_{25}H_{42}Br_4)_8$ zu einem Molgewicht von etwa 5,300 führen. Diese Grösse würde tatsächlich bei Anwendung der für den Versuch disponible kleine Substanzmenge eine gewisse Unsicherkeit in der Beobachtung herbeiführen.

Immerhin ersieht man aus dieser Molgewichtsbestimmung wie aus der früheren, dass das Molgewicht sowohl des *B*-Körpers wie auch dessen Bromids ganz erheblich ist.

Die drei folgenden **Versuche 13—15** stellen eine zusammengehörige Reihe vor, die mit den Versuchen 10—12 parallell läuft, die sich aber von diesen darin unterscheidet, dass die Versuche 13—15 mit einem Gemenge von 80 % Isopren und 20 % Trimethyläthylen ausgeführt wurden, während das Ausgangsmaterial für die vorhergehenden fast gleiche Mengen der beiden Kohlenwasserstoffe enthielt.

Zu dem erstgenannten Gemenge von je 8 g reines Isopren und 2 g Trimethyläthylen wurden im *Versuch 13* zunächst 0,05 $AlCl_3$, im *Versuch 14* 0,1 g $AlCl_3$, im *Versuch 15* 0,15 g $AlCl_3$, und nach 48-stündigem Stehen, erst bei 0° (24 Stunden), dann bei gewöhnlicher Temperatur, wieder 0,05, 0,1 und 0,15 g des Katalysators zugegeben sowie wie früher 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurden die im Wasserbade flüchtigen Kohlenwasserstoffe abdestilliert, ihre Brechungsexponente bestimmt und daraus das Verhältnis der beiden Gemengteile berechnet. Hierbei wurden erhalten:

	Brechungswinkel	n	vorhandenes Isopren	bezw. Amylen
Versuch 13.	$i_{18} = 52° 37'$	1,41287	77,2%	22,8%
» 14.	$i_{18,5} = 52° 40'$	1,41257	76,3 »	23,7 »
» 15.	Die Ausgangs-Kohlenwasserstoffe waren fast völlig verbraucht.			

In den beiden ersten Versuchen ist wie früher (S. 27 u. 28) *eine Steigerung des Trimethyläthylengehaltes* eingetreten, doch ist sie hier nur ganz gering.

Die auf dem Wasserbade nicht flüchtigen Kondensations-Produkte *13 R*, *14 R* und *15 R* wurden wie früher mit Äther ausgeschüttelt und dadurch in die unlöslichen *A*-Körper *13 RA*, *14 RA*, *15 RA* und die löslichen *B*-Körper *13 RB*, *14 RB*, *15 RB* zerlegt.

Wie im entsprechenden Versuch 10) der früheren Reihe, worin nur 0,05+0,05 g $AlCl_3$ für die Kondensation angewandt wurde, war auch im *Versuch 13)* von dem ätherlöslichen Körper *13 RB* nur wenig, und diesmal fast nichts entstanden. Der betreffende Ätherrückstand (0,19 g), der nach Sesqvi- bezw. Polyterpenen roch, löste sich nämlich in dem zum Waschen angewandten Alkohol bis auf Spuren auf. Auch im *Versuch 14)* war der Ätherrückstand (0,51 g) zum grössten Teil alkohollöslich, indem nur 0,11 g beim Waschen mit dem Lösungsmittel zurückblieben. Die kleine Menge wurde nicht analysiert, da die Reinheit derselben nicht undisputabel erschien. — Es scheint, als ob *eine Verminderung sowohl der Aluminiumchloridmenge wie der Amylenmenge* die Ausbeute an den *B*-Körpern schmälern würde.

Die übrigen *A*-Körper sowie *15 RB* wurden mit Alkohol mehrmals ausgekocht und in Vakuum über Schwefelsäure zum konstanten Gewicht getrocknet. Sie zeigten nachher folgendes Gewicht: *13 RA* 0,52 g, *14 RA* 1,50 g *15 RA* 2,98 g und *15 RB* 2,62 g. Letztere Substanz war etwas klebrig, jedoch bei 0° fest und pulverisierbar. Von den *A*-Körpern war *13 RA* voluminöser und fühlte sich milder an. *14 RA* und *15 RA* zeigten sich dagegen mehr »schwammartig» als die früheren *A*-Körper. Die Analyse der vier Substanzen ergaben folgendes, das in der vorher angegebenen Weise, nämlich 1) als direkt erhaltene und 2) als auf einen *C*- und *H*-Gehalt von zusammen 100 berechnete Prozentzahlen in Rechnung gebracht wurde:

13 RA: $0{,}1254$ g gaben $0{,}3810$ g CO_2 und $0{,}1212$ g H_2O;
14 RA: $0{,}1292$ » » $0{,}3979$ » » » $0{,}1282$ » »
15 RA: $0{,}1261$ » » $0{,}3852$ » » » $0{,}1241$ » »
15 RB: $0{,}1342$ » » $0{,}4173$ » » » $0{,}1371$ » »

	1) *13 RA:*	*14 RA:*	*15 RA:*	*15 RB:*	2) *13 RA:*	*14 RA:*	*15 RA:*	*15 RB*
C	82,86	83,99	83,31	84,81	88,53	88,33	88,33	88,12
H	10,77	11,10	11,01	11,43	11,47	11,67	11,67	11,88
	93,60	95,09	94,32	96,24	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Mittel der obigen vier 2)-Zahlen, *welche von denen der früheren Kondensationsprodukten erheblich abweichen,* beträgt:

C 88,33% } während sich für polymerisiertes { *C* 88,24%
H 11,67 » } Isopren, $(C_5H_8)_n$ { *H* 11,76 »
berechnet.

Es lässt sich aus den Versuchen 13—15 das interessante Resultat herleiten, dass die oben (S. 27 u. 28) beobachtete scheinbare Vermehrung der Amylenmenge im Verhältnis zu der Isoprenmenge während des Versuches darauf zurückzuführen ist,

1) *dass unter Anwendung von verhältnismässig wenig Amylen und bei vorsichtig geleiteter Kondensation lediglich der Isoprengehalt des Ausgangsgemenges in Anspruch genommen wird.* Der Gegenwart von Amylen scheint jedoch die Reaktion zu befördern;

2) *die erhaltenen Kondensationsprodukte, sowohl die unlöslichen A-Körper wie die löslichen B-Körper, sind folglich* — des kleinen Gehalts an Asche ausgenommen — *als* **polymerisierte Isoprene aufzufassen. Sie sind jedoch nicht mit Kautschuk identisch sondern damit isomer.** *Die Isomerie lässt sich dadurch erklären, dass die polymerisierten Isoprene durch einen wahren Kondensationsvorgang, also unter Beteiligung neuer, den Äthylenverbindungen entnommenen Kohlenstoffvalenzen, aufgebaut worden sind.* Dass sie entstehen, obwohl der Amylengehalt so minimal ist, beruht diesmal wohl darauf, dass *das Isopren selbst als Äthylenverbindung funktioniert.*

Versuch 16. Zur Kontrolle wurde noch die folgende Probe mit 19,5 g reinem Isopren, das nur mit 0,5 g Trimethyläthylen versetzt

worden war, ausgeführt. Das Gemenge wurde mit 0,25 g $AlCl_3$ versetzt und nach 48 Stunden wieder mit 0,25 g des Chlorids, worauf die Probe weitere 48 Stunden stehen blieb. Nach Abdestillieren vom Wasserbade wurde ein Rückstand von 3,42 g erhalten. Das Destillat zeigte den Brechungswinkel $i_{18,3}=51,30°$, woraus $n=1,41955$. Beim Behandeln des Rückstandes mit Äther, blieb ein Körper *16 RA* zurück, der nach Auskochen mit Alkohol und Trocknen im Vakuum 0,87 g wog. Der mit Alkohol in ähnlicher Weise behandelte und getrocknete Ätherrückstand stellte eine harte, spröde, bräunliche Substanz *16 RB* dar; Gewicht 0,28 g. Schliesslich liessen die alkoholischen Lösungen ein schweres, braunes, nicht klebriges Öl zurück.

Wie man sieht, verhält sich das mit nur wenig Amylen versetzte Isopren wie das mit grösseren Mengen behandelte, indem auch hier feste *A*- und *B*-Körper entstehen und das unkondensierte Öl dem Brechungsvermögen nach unverändertes Amylen enthält. Dies bestätigt die obigen Schlüsse über die Bildung von *A*- und *B*-Körpern in Amylen-armen Isoprenmischungen, sowie dass zu dem Aufbau desselben nur Isopren verbraucht wird.

Bromverbindung aus 15 RA. Ein Versuch zum Bromieren eines *A*-Körpers wurde früher unter Anwendung der Substanz $4\,R_2A$ (S. 24) ausgeführt. Teils hatte aber die letztere eine ganz andere Zusammensetzung als die zuletzt beschriebenen Kondensationsprodukte, die sich als polymerisiertes Isopren gezeigt hatten, teils wurde nur die Bromaufnahme bei dem früheren Versuch, nicht aber der Bromgehalt des gebildeten Körpers festgestellt. Es hatte demnach ein erhebliches Interesse, die Bestimmung wieder aufzunehmen.

1,0 g des Körpers *15 RA* wurde in 100 ccm Chloroform aufgeschlämmt, mit 5 g, also einem bedeutenden Überschuss, in 50 g Chloroform aufgelöstem Brom versetzt und 3 Stunden lang damit geschüttelt. Die Substanz verblieb fortwährend aufgelöst. Nach Verdünnen mit Alkohol wurde filtriert, mit demselben Lösungsmittel zur Abfärbung gewaschen und in Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1516 g gaben 0,1768 g $AgBr$, woraus $Br=49,63$ %.

Die Zahl stimmt am nächsten mit der Formel $(C_{25}H_{40}Br_4)_n = [(C_5H_8)_5Br_4]_n$ mit $Br = 48{,}43\,\%$, überein. Hieraus ist ersichtlich, dass auch der A-Körper etwa auf derselben Stufe der Ungesättigkeit steht, wie die früher untersuchten löslichen *B*-Körper.

Um einen Einblick in der *Leichtigkeit der Bromabspaltung* zu erhalten, wurde 1 g des Bromids mit 20 ccm Diäthylanilin 8 Stunden lang auf 120° erhitzt, das Produkt in Alkohol eingegossen, filtriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0,1709 g der braungefärbten Substanz gaben 0,1519 g *AgBr*, woraus $Br = 37{,}82\,\%$. Falls der obige Ausdruck $(C_{25}H_{40}Br_4)_n$ für die Rechnung grundgelegt wird, so wäre, da $(C_{25}H_{39}Br_3)_n$ 41,45 % Brom entspricht, durch die genannte Behandlung etwas mehr als 1 *HBr* abgespalten worden. Immerhin zeigt der Versuch, dass die Abspaltung von Brom aus dem Bromid vom *A*-Körper nur sehr schwer gelingt.

Ein *Vulkanisierungsversuch* mit dem löslichen Körper *15 RB* gab kein Resultat, da die Substanz, statt vulkanisiert zu werden, in der Vulkanisierungsflüssigkeit aufgelöst wurde. Dadurch wurde zum Überfluss erwiesen, dass kein Kautschuk-artiger Körper vorliegt.

Bromierung von 15 RB. Diese Operation wurde wie die eben beschriebene mit dem Körpers *15 RA* ausgeführt.

0,1438 g des festen, farblosen Produktes gaben 0,1873 g *AgBr*, woraus $Br = 55{,}43\,\%$. Hier war also etwas mehr Brom aufgenommen worden. Der Bromgehalt entspricht annähernd dem von $(C_{10}H_{16}Br_2)_n$ mit 54,05 % Brom.

Indes kann nicht vorausgesetzt werden, dass die Bromaddition, da sie an hochmolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe öfterst unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung stattfindet; in den beiden letzteren Fällen, ebensowenig wie beim Kautschuk [1]), normal verläuft. Irgend eine Gewissheit über die wahre Zusammensetzung der Produkte liessen daher die obigen Versuche nicht zu.

Die bei der Reinigung der vielen beschriebenen Kondensationsprodukte der *A*- und *B*-Reihen entstandenen alko-

[1]) Vergl. Harries, Ann. d. Chemie *383*, 197 (1911).

holischen Lösungen enthielten immer gewisse Mengen von öligen Körpern. Diese wurden bisher nicht untersucht, sie beanspruchen indes ein nicht unerhebliches Interesse, *da in ihnen möglicherweise synthetische Kohlenwasserstoffe der Sesquiterpene bezw. Di- und Polyterpenreihe* vorliegen könnten. Der Geruch erinnert tatsächlich an dem gewisser natürlicher Vertreter der genannten Reihen.

G. *Kondensationsprodukte des Isoprens mit Pinen.*

Versuch 17. 15 g reines Isopren sowie 15 g über Natrium frisch destilliertes Pinen wurden mit 0,07 g $AlCl_3$, sowie nach 48 Stunden eine neue Menge von 0,08 g des Chlorids versetzt. Nach weiteren 48 Stunden wurde das flüchtige vom Wasserbade abdestilliert ($i_{19,3}$ = 51° 27′, woraus n = 1,41985) und die nicht flüchtigen Anteile vom Gewicht 17,65 g mit Äther behandelt, wobei *17 RA* zurückblieb, das nach Kochen mit Alkohol und Vakuum-Trocknen 0,30 g wog. Das ätherlösliche (14,43 g) wurde mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging nur Pinen über, da das abgeschiedene Öl nach dem Trocknen vollständig unter 160° überging. Der mit Dampf nicht flüchtige Substanz *17 RB* wurde von neuem mittels Äthers abgeschieden, mit Alkohol gekocht und getrocknet; sie wog nachher 0,38 g und war harzartig spröde. Die Analyse ergab folgende Zahlen, die wieder teils auf die aschehaltige Substanz *(Reihe 1.)* teils auf die aschefreie *(Reihe 2.)* berechnet wurden:

17 RA: 0,1294 g gaben 0,3773 g CO_2 und 0,1221 g H_2O;
17 RB: 0,1307 » » 0,4060 » » » 0,1298 » »

Reihe 1)	*17 RA:*	*17 RB:*	*Reihe 2)*	*17 RA*	*17 RB*	Berechnet für Isopren bezw. Pinen
	C 79,52	84,72		*C* 88,28	88,41	88,24
	H 10,56	11,11		*H* 11,72	11,59	11,76
	90,08	95,83		100,00	100,00	100,00

Die Analysen lassen nicht erkennen, ob beide Komponenten an der Kondensation teilnahmen, da Isopren und Pinen dieselbe prozentische Zusammensetzung haben. Da aber Isopren für sich nicht, wohl aber das angewandte Gemenge ganz gewaltsam mit Aluminiumchlorid reagierte, und da andererseits der obige Rückstand nach Abdestillieren des nicht beteiligten Isoprens mehr wiegt als das Pinen und $AlCl_3$ zusammen, so lässt sich schon hieraus schliessen, dass

beide Komponenten an der Reaktion teilgenommen haben. Dasselbe geht daraus hervor, dass bei intensiverer Einwirkung grösserer Mengen das Gesamtgewicht der Produkte dem der Komponenten sehr nahe kommt.

Versuch 18. 15 g Isopren und 15 g Pinen wurden wie im vorhergehenden Versuch zweimal mit 0,15 g $AlCl_3$ unter Innehaltung einer Zwischenzeit von 48 Stunden versetzt und nach der letzten Zugabe wieder 48 Stunden stehen gelassen. Bei nachherigem Destillieren vom Wasserbade blieben 17,98 g zurück. Das Destillat zeigte den Brechungswinkel $i_{19,6} = 51° 27'$, woraus $n = 1{,}41985$. Der nicht flüchtige Anteil wurde mit Äther behandelt, wobei der unlösliche Körper *18 RA* zurückblieb; das Ätherextrakt destillierte man mit Wasserdampf über, wobei das nicht verbrauchte Pinen, nachher unterhalb 160° siedend, überging, während 2,29 g einer festen Substanz (*A*-Körpers) nicht flüchtig war. Letztere, wie auch *18 RA*, wurden mit Alkohol ausgekocht und in Vakuum getrocknet (*18 RB*), wobei von *18 RA* 0,41 g sowie von *18 RB* 0,74 g resultierten. Sie wurden analysiert, und die Resultate wie früher auf 100 Prozente bezogen:

18 RA: 0,1305 g gaben 0,4000 g CO_2 und 0,1291 g H_2O;
18 RB: 0,1343 » » 0,4198 » » » 0,1351 » , woraus

	1) *18 RA:*	1) *18 RB:*	2) *18 RA:*	2) *18 RB:*	Berechnet für Isopren bezw. Pinen
C	83,60	85,25	88,31	88,34	88,24
H	11,67	11,25	11,69	11,66	11,76
	94,67	96,50	100,00	100,00	100,00

Auch hier hatten die beiden Komponenten an der Reaktion teilgenommen. Wir finden also, dass auch vom Isopren und Pinen Kondensationsprodukte mit ACl_3 erhältlich sind. —

Beim Verdampfen der alkoholischen Waschflüssigkeit von *18 RA* und *18 RB*, blieben nur 1,3 g eines gelben, sehr dicken Öles (Polyterpene), also verhältnismässig wenig von alkohollöslichen Nebenprodukten zurück.

Unter Anwendung grösserer Mengen von Aluminiumchlorid findet die Reaktion viel stürmischer statt. Beim Kühlen mit Eis und Kochsalz geht sie zwar weniger energisch von statten, die Summe der beiden Kondensationsprodukte nähert sich aber diesmal der Gesammtmenge der Komponenten.

H. Kondensationsprodukte des Isoprens mit Kampfen.

Die diesbezüglichen **Versuche 19 und 20,** wurden den vorhergehenden Versuchen 17 und 18 in allen Details ähnlich ausgeführt, weshalb wir nur das Ziffermaterial anführen.

Beim Versuch 19) (15 g reines Isopren + 15 g Kampfen, 0,07 + 0,08 g $AlCl_3$) zeigte das vom Wasserbade abdestillierte Kohlenwasserstoff $i_{20} = 51° 30'$ sowie $n = 1,41935$, beim Versuch 20 (mit denselben Kohlenwasserstoffmengen, aber 0,15 + 0,15 g $AlCl_3$) $i_{20,3} = 51° 33'$ bezw. $n = 1,41925$.

Von *19 RA* wurden nach dem Trocknen 1,18 g erhalten, der ätherlösliche Körper *19 RB* ging leider verloren, so dass er nicht analysiert werden konnte. Vom *20 RA* erhielt man 2,25 g körniger Substanz, von *20 RB* 1,64 g eines festen, harzartigen Körpers; beide als rein und trocknen gewogen. Die Analyse ergab folgende Zahlen, die in der üblichen Weise berechnet wurden:

19 RA:	0,1327 g	gaben	0,4114 g	CO_2	und	0,1341 g	H_2O;
20 RA:	0,1257 »	»	0,3922 »	»	»	0,1252 g	»
20 RB:	0,1408 »	»	0,4370 »	»	»	0,1383 »	»

Reihe 1):	*19 RA:*	*20 RA:*	*20 RB:*
C	84,55	85,09	84,65
H	11,30	11,14	10,99
	95,85	96,23	95,64

Reihe 2):	*19 RA:*	*20 RA:*	*20 RB*	Berechnet für Isopren bezw. Kampfen
C	88,21	88,42	88,51	88,24
H	11,79	11,58	11,49	11,76
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ein Vulkanisierungsversuch mit dem Körper *20 RB* scheiterte wieder an dem Umstand, dass sich derselbe, statt vulkanisiert zu werden, in der betreffenden Flüssigkeit auflöste.

Als die alkoholischen Waschflüssigkeiten der Körper *20 RA* und *20 RB* eingedampft wurden, blieben 0,49 g eines gelben, schwerflüssigen Öls zurück. Die Menge der alkohollöslichen Öle war also hier sehr klein.

Bromadditionsprodukte. Es hatte besonderes Interesse, die Additionsfähigkeit der Kondensationsprodukte aus den bicyklischen Terpenen kennen zu lernen. Da man nicht

wusste, ob Pinen vor der Kondensation zu einem monocyklischen Kern aufgespalten wurde, wodurch kompliziertere Sättigungsverhältnisse eintreten könnten, nahm man die Bromaddition an die beiden Körper *20 RA* und *20 RB* vor.

1) 1,0 g des unlöslichen *20 RA* wurden im 100 g Chloroform suspendiert und 3 Stunden lang bei 0° mit 5 ccm Brom in 50 g Chloroform geschüttelt. Nachher wurde mit Alkohol verdünnt, filtriert, gewaschen und getrocknet:

0,1746 g gaben 0,2088 g *AgBr*, woraus 50,89 % *Br*. Für $(C_{25}H_{40}Br_4)_n$ berechnet sich 48,43 % *Br*.

Vergleichsweise sei erwähnt, dass das Bromadditionsprodukt aus dem unlöslichen Körper *15 RA* (S. 35), der aus Isopren in Gegenwart von wenig Amylen entstanden war, und deren Zusammensetzung durch die Formel $(C_{25}H_{40})_n$ ausgedruckt werden könnte, den Bromgehalt 49,63 % aufwies. Die beiden aus verschiedenen Ausgangsmaterialien gebildeten A-Körper besitzen also annähernd dasselbe Bromadditionsvermögen.

1,0 g des Bromides wurden 8 Stunden mit 20 ccm Diäthylanilin auf 120° erhitzt. Nach dem Abscheiden mittels Alkohols, Waschen und Trocknen erhielt man aus 0,1473 g Substanz 0,1012 g *AgBr*, woraus *Br* = 29,24 %. Auch diesmal war also das Brom in dem Molekul des *A*-Körpers ziemlich fest gebunden.

2) Beim Bromieren von *20 RB* wurde 1 g in 100 ccm Chloroform gelöst, 5 ccm Brom in 50 g Chloroform zugegeben und 3 Stunden bei 0° stehen gelassen. Das mit Alkohol ausgefällte und gewaschene Bromid wurde im Vakuum getrocknet.

0,0886 g gaben 0,1098 g *AgBr*, woraus *Br* = 52,74 %.

In der gleichen Weise wurde früher aus dem löslichen *B*-Körper *15 RB* (S. 36), das aus Isopren mit wenig Amylen gewonnen war, ein Bromid von dem Bromgehalt 55,43 % erhalten.

Beim Erhitzen von 1 g des aus *20 RB* erhaltenen Bromadditionsproduktes mit 20 ccm Diäthylanilin auf 120°, zeigte es sich ziemlich wiederstandsfähig. Es wurde ein Produkt erhalten, das wie im vorigen Falle gereinigt, den Bromgehalt 37,97 % aufwies, indem 0,1548 g desselben 0,1381 g *AgBr* gaben.

Auch bezüglich das Additionsvermögens zeigen also die aus einem Gemenge von Isopren- und Kampfen mittels $AlCl_3$ erhältlichen Kondensationsprodukte mit denen aus Isopren und Amylen gewonnen eine unverkennbare Übereinstimmung.

Versuch 21. Diesmal wurden zum Schluss 10 g Isopren und 20 g Kampfen, also vom letzteren die doppelte Menge, von der im

Versuch 20 unter Zugabe von 0,15 g $AlCl_3$, sowie nach 48 Stunden von weiteren 0,15 g $AlCl_3$ und darauf folgenden 2-tägigem Stehen, angewandt. Nachher konnten nur 2,5 g Isopren ($i_{18,6} = 51° 34'$ und $n = 1,41915$) im Wasserbade abdestilliert werden, ein Zeichen, dass eine beträchtliche Isoprenmenge an der Kondensation teilgenommen hatte. Die zurückgebliebenon 27,74 g wurde wieder mit Äther ausgeschüttelt, wobei etwa 6 g vom unlöslischen *A*-Körper zurückblieb. Nach dem Destillieren des Extrakts mit Wasserdampf, zur Entfernen des Kampfens, wurde der Rückstand (13,05 g) mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei blieb nach dem Auskochen mit Alkohol der ätherlösliche Körper *21 RB* zurück, der gleich nach dem Trocknen etwas weich war, jedoch nach Stehen bei 0° hart und pulverisierbar wurde: Gewicht 8,50 g. Der Körper *21 RA* wog nachdem Auskochen mit Alkohol und Trocknen 0,21 g. Nach Verdunsten des Waschalkohols wurden nur 0,58 eines dickflüssigen, nicht klebrigen Öls (Polyterpene), also wieder eine ganz geringe Menge alkohollöslicher Produkte erhalten.

Aus diesem Versuch wird endgültig bewiesen, dass nicht nur das Isopren sondern auch das Kampfen an der Kondensation beteiligt waren.

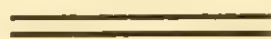
Da die Elementaranalyse wegen der gleichen proz. Zusammensetzung der beiden Komponenten zwecklos gewesen wäre, wurde nur eine Bromierung in der oben angegebenen Weise vorgenommen. Das gewaschene und getrocknete Produkt hatte diesmal ein Bromgehalt von nur 46,79 %, indem 0,1597 g eine Menge von 0,1756 g $AgBr$ ergaben.

Auch beim Isopren und Kampfen wurde ferner festgestellt, dass unter Anwendung grösserer Substanzmengen und einer intensiveren Einwirkung das Gesamtgewicht der *A*- und *B*-Produkte dem Summen-Gewicht der Komponenten sich nähert. In den Versuchen mit Pinen und Kampfen hätte man wahrscheinlich so zu sagen *mit festen, hochkondensierten Sesqvi- bezw. Polyterpenen zu tun.*

Ausser mit Pinen und Kampfen *kondensiert sich Isopren* mittels $AlCl_3$ in ähnlicher Art auch mit *Nopinen*, *Dipenten*

und Sylvestren. Dabei scheinen die beiden letztgenannten monocyklischen Terpene, die zwei Äthylenbindungen enthalten, sowohl mit einem, wie mit zwei Molen Isopren zusammenzutreten.

Die diesbezüglichen Versuche sind jedoch nicht beendigt.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 3.

Sur une fonction entière dont la fonction inverse présente un ensemble de singularités transcendantes de la puissance du continu.

Par

FELIX IVERSEN.

Dans un Mémoire récent M. Sire a démontré [1]) qu'il existe des fonctions entières dont les inverses admettent un ensemble non dénombrable de points singuliers transcendants. Dans ce qui suit nous formerons une fonction $F(z)$ jouissant de cette propriété et plus simple que celle considérée par M. Sire. Nous y arriverons à l'aide de la fonction entière

(1) $$w = f(z) = \int_0^z e^{-z^2}\, dz = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{z^{2n+1}}{2n+1}$$

dont nous étudierons d'abord les propriétés très intéressantes d'une manière plus détaillée qu'on ne l'avait fait jusqu'ici [2]).

I. Étude de la fonction $f(z)$ et de son inverse.

1. La fonction (1) est une fonction impaire de la variable z, et, comme elle est réelle sur l'axe réel, elle prend des valeurs

---

[1]) Paul Sire: *Sur la puissance de l'ensemble des points singuliers transcendants des fonctions inverses des fonctions entières.* Bull. de la Soc. Math. de France, Tome XLI, 1913, p. 148.

[2]) *Cf.* A. Hurwitz: *Sur les points critiques des fonctions inverses*, Comptes Rendus, Tome 143, 1906, p. 877 et Tome 144, 1907, p. 63.

conjuguées en des points symétriques par rapport à cet axe. Il s'ensuit qu'il suffit d'étudier cette fonction dans la portion T du plan des z qui est limitée par l'axe réel positif et l'axe imaginaire positif.

On sait [1]) que la fonction $f(z)$ tend uniformément vers la valeur-limite $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ dans l'angle $0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{4}$ $(z = \varrho\, e^{i\psi})$ lorsque ϱ augmente indéfiniment. Sur l'axe imaginaire positif on a

$$f(z) = i \int_0^{\varrho} e^{\varrho^2} d\varrho,$$

d'où il suit que la fonction $f(z)$ y tend vers l'infini. Enfin la dérivée $f'(z) = e^{-z^2}$ est partout différente de zéro.

Posons

$$z = x + iy, \quad w = u + iv.$$

En choisissant, dans l'intégral (1), comme chemin d'intégration une ligne brisée se composant d'un segment de l'axe des y et d'un segment parallèle à l'axe des x, ou bien d'un segment de l'axe des x et d'un segment parallèle à l'axe des y, et en observant que la fonction $f(z)$ est réelle sur l'axe des x et purement imaginaire sur l'axe des y, on trouve facilement pour u et v les expressions suivantes

$$u = e^{y^2} \int_0^x e^{-x^2} \cos(2yx) dx$$

$$v = e^{-x^2} \int_0^y e^{y^2} \cos(2xy) dy.$$

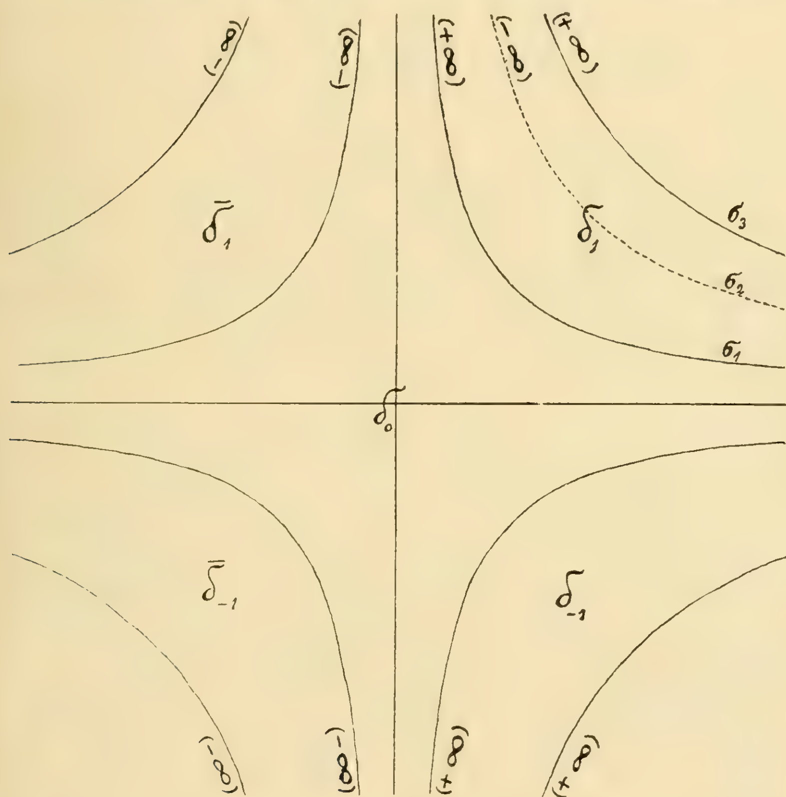
2. Pour ce qui suit nous aurons besoin de connaître les courbes du plan des z sur lesquelles v est égal à zéro et, par suite, la fonction $f(z)$ réelle. A cet effet donnons à x une valeur positive fixe, et considérons la courbe qui représente la fonction en y

$$e^{y^2} (\cos 2xy).$$

---

[1]) *Cf.* par exemple Ernst Lindelöf: *Le calcul des résidus*, Paris 1905, p. 43.

A l'inspection de l'allure de cette courbe, on constate immédiatement qu'on a $v > 0$ si $2xy = \frac{\pi}{2} + 2n\pi$, et $v < 0$ si $2xy = \frac{\pi}{2} + (2n+1)\pi$, n étant un entier positif ou nul. Par conséquent, entre deux hyperboles successives de la famille $xy = \frac{\pi}{4} + \frac{n\pi}{2}$,



($n=0, 1, 2, \ldots$), il y a toujours une courbe $v=0$ et une seule. Désignons par σ_1, σ_2, ... ces courbes, σ_1 étant celle qui est la plus voisine des axes des coordonnées.

Toute courbe σ_n s'étend à l'infini dans les deux sens, et admet les axes des coordonnées comme asymptotes. En dehors des lignes σ_n et de l'axe réel, la fonction $f(z)$ n'est nulle part réelle dans le domaine T considéré.

3. Puisque la fonction $f(z)$ converge uniformément vers $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ pour $0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{4}$ lorsque z s'éloigne vers l'infini, sa partie réelle u tend vers $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ sur les branches des courbes σ_n qui s'approchent indéfiniment de l'axe réel. Comme de plus $f'(z)$ ne s'évanouit jamais, u varie toujours dans le même sens, lorsque z parcourt l'une des lignes σ_n, et tendra donc vers des valeurs-limites déterminées, finies ou non, aussi sur les branches de ces courbes qui s'approchent de l'axe imaginaire. Pour déterminer quelles sont ces valeurs-limites, nous allons tirer parti d'un théorème de M. Lindelöf[1]), qui peut s'énoncer comme suit:

Si la fonction $f(z)$ est régulière dans le domaine d compris entre deux chemins infinis, tels que σ_n et σ_{n+1}, et si elle tend sur ces chemins vers des limites différentes, ou encore, si elle y tend vers la même limite sans tendre uniformément vers cette limite dans le domaine d, elle prendra dans ce domaine, en une infinité de points, toute valeur finie donnée, sauf une valeur au plus.

En observant qu'entre deux lignes consécutives σ_n et σ_{n+1} la fonction $f(z)$ ne prend pas de valeur réelle, on en conclut d'abord qu'elle admet la même limite sur les branches considérées de ces lignes, et qu'elle tend uniformément vers cette limite dans le domaine compris entre deux de ces courbes. D'autre part, si on applique ce même théorème à la courbe σ_1 et à l'axe imaginaire, sur lequel $f(z)$ tend vers l'infini, on trouve que la limite en question est *infinie*.

4. Nous allons voir maintenant que *sur deux courbes σ successives, l'expression $u - \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ est de signes contraires.*

En effet, supposons qu'il y ait deux courbes σ_n et σ_{n+1} sur lesquelles l'expression en question soit de même signe, et désignons par d le domaine compris entre ces courbes. Sur chacune d'elles la fonction $f(z)$, d'après le n° 3, ou bien

[1]) Ernst Lindelöf: *Sur un principe général de l'Analyse et ses applications à la théorie de la représentation conforme,* Acta Soc. Sc. Fennicæ, Tom. XLVI, 1915, p. 13.

croîtra de $-\infty$ à $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ ou bien décroîtra de ∞ à $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ lorsque x croît de 0 à ∞.

Prenons sur σ_n un point quelconque z'_n et posons $f(z'_n) = u'$. D'après notre antithèse il y a sur σ_{n+1} un point z'_{n+1} bien déterminé tel que $f(z'_{n+1}) = u'$. Joignons z'_n et z'_{n+1} par une ligne σ' comprise dans d. A σ' correspond, en vertu de la relation $w = f(z)$, une courbe fermée s' qui, outre le point $w = u'$, n'a aucun point commun avec l'axe réel, puisqu'entre σ_n et σ_{n+1} la fonction $f(z)$ ne devient jamais réelle.

Puisque $f(z)$ tend uniformément vers $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ dans d lorsque x augmente indéfiniment, on peut ensuite choisir sur σ_n et σ_{n+1} deux autres points, z''_n et z''_{n+1}, auxquels $f(z)$ prenne la même valeur $w = u''$ et qu'on puisse réunir par une ligne σ'', comprise dans d, de telle manière que la ligne fermée correspondante s'' du plan des w n'ait aucun point commun avec la ligne s'.

Désignons par Δ la partie du domaine d comprise entre les lignes σ' et σ'', et par $\bar{\sigma}$ un chemin intérieur à Δ joignant ces deux lignes. Le chemin correspondant $\bar{s}$ relie entre elles les deux lignes fermées s' et s'', et, puisque celles-ci sont extérieures l'une à l'autre, on peut donc choisir sur $\bar{\sigma}$ un point $\bar{z}$ tel que le point correspondant $\bar{w} = f(\bar{z})$ soit situé à l'extérieur de chacune des lignes s' et s''. Nous savons d'ailleurs que $\bar{w}$ n'est pas situé sur l'axe réel.

Cela posé, faisons décrire au point z le contour du domaine Δ dans le sens direct. Le point w décrira dans son plan un contour fermé qui se compose des lignes s' et s'' et du segment $u'u''$ de l'axe réel, parcouru deux fois en sens contraires. D'après ce que nous venons de dire, l'argument de la fonction $w - \bar{w} = f(z) - f(\bar{z})$ devrait donc reprendre sa valeur initiale. Mais, de l'autre côté, la fonction $f(z) - f(\bar{z})$ admet dans le domaine Δ au moins un zéro, à savoir le point $\bar{z}$, et, puisqu'elle est régulière dans ce domaine et différente de zéro sur son contour, son argument, d'après un théorème connu, devrait s'accroître d'un multiple entier de 2π. Nous sommes donc amenés à une contradiction, ce qui démontre finalement

que sur deux lignes σ successives $u-\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ est bien de signes contraires.

En appliquant le raisonnement précédent à la ligne σ_1 et à l'axe réel positif, sur lequel on a évidemment $u-\frac{\sqrt{\pi}}{2}<0$, on en conclut que $u-\frac{\sqrt{\pi}}{2}>0$ sur σ_1. Donc la différence $u-\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ est positive sur $\sigma_1, \sigma_3, \ldots, \sigma_{2n-1}, \ldots$, négative sur σ_2, $\sigma_4, \ldots, \sigma_{2n}, \ldots$, et puisque, d'après le n⁰ 3, u tend vers l'infini sur chacune de ces lignes lorsque y augmente indéfiniment, il est donc établi qu'on a

$$\lim u=+\infty \quad \text{sur } \sigma_1, \sigma_3, \ldots, \sigma_{2n-1}, \ldots,$$
$$\lim u=-\infty \quad \text{sur } \sigma_2, \sigma_4, \ldots, \sigma_{2n}, \ldots.$$

5. Comme nous l'avons dit au n⁰ 1, $f(z)$ tend uniformément vers $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ pour $-\frac{\pi}{4} \leqq \psi \leqq \frac{\pi}{4}$ et vers l'infini sur l'axe imaginaire. La fonction $f(z)$ étant une fonction impaire, elle tend donc vers $-\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ pour $\frac{3\pi}{4} \leqq \psi \leqq \frac{5\pi}{4}$.

Nous allons voir maintenant que $f(z)$ *n'admet d'autres valeurs asymptotiques que* $\frac{\sqrt{\pi}}{2}, -\frac{\sqrt{\pi}}{2}, \infty$, c'est-à-dire qu'il n'y a dans le plan des z aucun chemin Γ s'éloignant vers l'infini sur lequel $f(z)$ tende vers une valeur déterminée différente de celles-là.

Sur les axes des coordonnées $f(z)$ tend vers l'une ou l'autre des valeurs $\frac{\sqrt{\pi}}{2}, -\frac{\sqrt{\pi}}{2}, \infty$. S'il existait un chemin tel que Γ, il serait donc, à partir d'un certain point, compris dans l'un des angles formés par les axes des coordonnées. En vertu des propriétés de $f(z)$, il y aurait alors aussi un tel chemin dans le domaine T considéré plus haut. Ce chemin devrait nécessairement traverser une infinité des lignes σ_n, car

autrement $f(z)$ y tendrait soit vers $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, soit vers l'infini. Mais sur un chemin jouissant de cette propriété l'argument de $f(z) - \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, d'après le n⁰ 4, ne saurait tendre vers une limite déterminée, d'où il suit que la fonction $f(z)$ n'y saurait tendre vers une limite finie distincte de $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Notre assertion est donc démontrée.

6. Le résultat précédent peut s'obtenir aussi à l'aide de certains théorèmes généraux de la théorie des fonctions monogènes. Observons d'abord qu'on a pour $z = \varrho$, quel que soit ϱ, l'inégalité

(2) $$|f(z)| \leqq \int_0^{\varrho} e^{\varrho^2} d\varrho < A \,.\, e^{\varrho^2},$$

A étant une certaine constante positive. S'il existait dans le domaine T un chemin Γ allant à l'infini sur lequel $f(z)$ tendrait vers une valeur-limite finie différente de $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, ce chemin devrait être compris, à partir d'un certain point, dans l'angle $\frac{\pi}{4} < \psi < \frac{\pi}{2}$. En reliant un point de Γ avec un point du rayon $\psi = \frac{\pi}{4}$, on aurait donc un domaine infini K, compris dans un angle de grandeur $\frac{\pi}{4}$, sur le contour duquel la fonction $f(z)$ est bornée. Il s'ensuivrait, d'après un théorème connu de MM. Phragmén et Lindelöf[1]), ou bien que la fonction $f(z)$ reste bornée dans le domaine K, ou bien qu'elle y prend pour des valeurs z arbitrairement grandes des valeurs vérifiant l'inégalité $|f(z)| > e^{\varrho^{4-\varepsilon}}$, et cela quelque petit que soit le nombre positif ε. Mais la première

[1]) E. Phragmén et Ernst Lindelöf: *Sur une extension d'un principe classique de l'Analyse*, Acta Mathematica, Tome 31, 1908. p. 385.

conclusion est en contradiction avec le théorème de M. Lindelöf rappelé au n⁰ 3, puisque $f(z)$ tend vers des limites différentes sur le chemin Γ et sur le rayon $\varphi = \frac{\pi}{4}$, et la dernière conclusion n'est pas compatible avec l'inégalité (2). Notre assertion est donc exacte.

7. De ce qui précède on déduit immédiatement les propriétés de la fonction inverse $z = \varphi(w)$ de la fonction donnée $w = f(z)$. On sait que les singularités de l'inverse d'une fonction entière $f(z)$ sont ou bien algébriques, ou bien des singularités transcendantes ordinaires. Les premières se confondent avec les valeurs que prend la fonction $f(z)$ pour les valeurs z qui annulent sa dérivée $f'(z)$, les dernières se confondent avec les valeurs asymptotiques de $f(z)$.

Puisque la dérivée de la fonction (1) est toujours différente de zéro, $\varphi(w)$ n'a pas de points critiques algébriques. Les singularités transcendantes de cette fonction sont, d'après le n⁰ 5, les points $\frac{\sqrt{\pi}}{2}, -\frac{\sqrt{\pi}}{2}, \infty$. Suivant notre classification[1]), ces points appartiennent à la catégorie des *points directement critiques de première espèce*. Pour la surface de Riemann F attachée à la fonction $\varphi(w)$, ce sont des points logarithmiques ordinaires.

8. Pour la construction de la surface F nous allons nous servir des lignes (σ) considérées plus haut et de leurs symétriques par rapport aux axes des coordonnées. Nous avons vu au n⁰ 4 que la fonction $f(z)$ varie de $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ à $-\infty$ sur la ligne σ_{2n} et de $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ à $+\infty$ sur la ligne σ_{2n+1}, tandis qu'elle ne prend pas de valeur réelle dans la bande d comprise entre ces lignes. De plus $f(z)$ tend dans d uniformément vers $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ dans la direction de l'axe des x et vers l'infini dans la direction de l'axe des y.

---

[1]) *Cf.* notre Thèse: *Recherches sur les fonctions inverses des fonctions méromorphes*, Helsingfors 1914, p. 40.

En suivant la variation de l'argument de l'expression $f(z) - w_0$, on conclut, à l'aide du théorème déjà rappelé au n° 4, que la fonction $f(z)$ prend dans d une fois et une seule toute valeur w_0 dont la partie imaginaire est positive, tandis qu'elle n'y prend aucune valeur dont la partie imaginaire soit négative. Par suite, la bande d est représentée par la fonction $w = f(z)$ sur la moitié supérieure du plan des w. On constate de même qu'à la bande contiguë comprise entre σ_{2n-1} et σ_{2n} correspond la moitié inférieure du plan des w.

Donc le domaine δ_n compris entre σ_{2n-1} et σ_{2n+1} est représenté par la fonction $w = f(z)$ d'une manière bi-univoque et conforme sur un plan entier, découpé suivant l'axe réel positif depuis le point $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ jusqu'à $+\infty$. Ce plan, que nous désignerons par f_n, constitue ainsi un feuillet de la surface F.

Soit δ_{-n} le domaine symétrique à δ_n par rapport à l'axe réel; puisqu'à des valeurs conjuguées de z correspondent des valeurs conjuguées de $f(z)$, le domaine δ_{-n} sera représenté sur un feuillet f_{-n} muni de la même coupure que f_n. D'autre part, comme la fonction $f(z)$ est impaire, à chacun des domaines $\bar{\delta}_n$ et $\bar{\delta}_{-n}$, symétriques resp. à δ_n et à δ_{-n} par rapport à l'axe imaginaire, correspondra un feuillet, $\bar{f}_n$ resp. $\bar{f}_{-n}$, découpé suivant l'axe réel depuis $-\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ jusqu'à $-\infty$.

Enfin le domaine δ_0 du plan des z qui est extérieur à tous les domaines δ_n et $\bar{\delta}_n$, $(n = \pm 1, \pm 2, \ldots)$, et qui est limité par la ligne σ_1 et ses symétriques par rapport aux axes des coordonnées, sera représenté sur un feuillet f_0 muni de l'une et l'autre des coupures en question.

Puisque les domaines δ et $\bar{\delta}$ couvrent dans leur ensemble le plan des z une fois et une seule, la surface F se compose des feuillets correspondants f et $\bar{f}$. Pour construire cette surface, on pourra procéder de la manière suivante:

Réunissons entre eux les feuillets

$$\ldots, f_{-n}, f_{-n+1}, \ldots, f_0, \ldots, f_n, \ldots$$

suivant leur coupure commune $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ —— $+\infty$, et de même les feuillets

$$\ldots, \bar{f}_{-n}, \bar{f}_{-n+1}, \ldots, \bar{f}_0, \ldots, \bar{f}_n, \ldots \qquad (\bar{f}_0 = f_0)$$

suivant leur coupure commune $-\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ —— $-\infty$, de telle manière que le bord supérieur de la coupure de l'un quelconque de ces feuillets se rattache toujours au bord inférieur de la coupure du feuillet suivant. La surface ainsi construite est précisément la surface de Riemann F de la fonction inverse $z = \varphi(w)$.

Plus brièvement, on peut s'imaginer qu'on prenne les deux surfaces de Riemann qui se rattachent respectivement aux fonctions $\log\left(z - \frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)$ et $\log\left(z + \frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)$, puis qu'on découpe un feuillet de chacune d'elles suivant une même ligne joignant à l'infini l'un quelconque des points $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ et $-\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, et qu'on rattache enfin les bords libres de l'un de ces feuillets aux bords opposés de l'autre.

9. Considérons dans le plan des w un chemin simple fermé c qui renferme l'un des points $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ et $-\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, soit le point $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, en laissant l'autre en dehors. Si l'on part avec une branche de $z = \varphi(w)$ qui correspond à l'un des feuillets $\bar{f}_n$ $(n \neq 0)$ de la surface F, z reprendra sa valeur initiale lorsque w aura décrit le chemin c. Si, au contraire, la branche initiale est comprise dans l'un des feuillets f_n $(n = 0, \pm 1, \ldots)$, z ne reprendra jamais sa valeur initiale, le point w traversant successivement les feuillets $f_n, f_{n-1}, \ldots$ s'il se déplace dans le sens direct, et les feuillets $f_n, f_{n+1}, \ldots$ s'il se meut dans le sens inverse.

Si le chemin c renferme à la fois les points $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ et $-\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, $z = \varphi(w)$ ne peut jamais reprendre sa valeur initiale. En

effet, si le point w se meut dans le sens direct, il traversera successivement soit les feuillets $f_n, f_{n-1}, \ldots, f_0, \bar{f}_1, f_2, \ldots$, soit les feuillets $\bar{f}_{-n}, \ldots \bar{f}_{-1}, f_0, f_{-1}, f_{-2}, \ldots$ suivant que le coefficient de la partie imaginaire de la valeur initiale de $\varphi(w)$ est positif ou négatif.

II. Construction de la fonction $F(z)$.

10. Nous arrivons maintenant à la construction de la fonction entière $F(z)$ signalée au début, dont l'inverse admet un ensemble de singularités transcendantes de la puissance du continu.

Pour simplifier, partons de la fonction (1) multipliée par $\frac{2}{\sqrt{\pi}}$,

$$f_0(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz. \tag{3}$$

D'après ce qui a été dit au n° 1 cette fonction jouit des propriétés suivantes, dont nous aurons à tirer parti dans la suite:

1° Elle tend uniformément vers la valeur $+1$ pour $-\frac{\pi}{4} \leqq \psi < \frac{\pi}{4}$, $(z = \varrho e^{i\psi})$, et vers -1 dans l'angle opposé, lorsque ϱ augmente indéfiniment.

2° Dans ces angles et sur leurs côtés on a $|f_0(z)| < M$ où M désigne une certaine constante positive, supérieure à l'unité.

3° La fonction (3) tend vers l'infini sur l'axe imaginaire.

11. Ceci posé envisageons la fonction $f_1(z) = f_0(z^4)$. Elle tend uniformément vers la valeur $+1$ pour

$$\frac{8n-1}{4^2}\pi \leqq \psi \leqq \frac{8n+1}{4^2}\pi, \qquad (n = 0, 1, 2, 3)$$

et vers -1 pour

$$\frac{8n+3}{4^2}\pi \leqq \psi \leqq \frac{8n+5}{4^2}\pi.$$

Il s'ensuit que la fonction

$$F_1(z) = f_0(z) + a_1 f_1(z), \qquad (a_1 \neq 0)$$

tend respectivement vers les quatre valeurs de l'expression $\pm 1 \pm a_1$ dans les quatre angles qu'on obtient en divisant chacun des angles $0 \leqq \psi \leqq \frac{\pi}{4}$ et $\frac{3\pi}{4} \leqq \psi \leqq \pi$ en quatre parties égales et en excluant les deux parties intérieures [1]).

Considérons ensuite la fonction

$$F_2(z) = F_1(z) + a_2 f_2(z) = f_0(z) + a_1 f_1(z) + a_2 f_2(z)$$

où

$$f_2(z) = f_1(z^4) = f_0(z^{4^2}).$$

Si l'on applique à chacun des angles obtenus tout à l'heure le même procédé que plus haut, en divisant chacun d'eux en quatre parties égales dont on exclut ensuite les deux parties intérieures, on obtient 2^3 angles de grandeur $\frac{\pi}{4^3}$ dans l'intérieur et sur les côtés desquels $F_2(z)$ tend uniformément vers les 2^3 valeurs de l'expression $\pm 1 \pm a_1 \pm a_2$.

Continuons ce procédé en formant successivement les fonctions

$$f_3(z) = f_2(z^4), \ldots, \; f_m(z) = f_{m-1}(z^4)$$

et

$$\left.\begin{array}{l} F_3(z) = F_2(z) + a_3 f_3(z) = \sum\limits_{k=0}^{3} a_k f_k(z) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ F_m(z) = F_{m-1}(z) + a_m f_m(z) = \sum\limits_{k=0}^{m} a_k f_k(z) \end{array}\right\} \qquad (a_0 = 1).$$

D'une manière générale, on constate qu'il existe dans le demi-plan supérieur 2^{m+1} angles distincts v_m de grandeur

[1]) Nous pouvons évidemment nous borner au demi-plan supérieur, puisque, dans deux angles symétriques par rapport à l'axe réel, la fonction $F_1(z)$, ainsi que les fonctions $F_2(z)$, $F_3(z)$, $\cdots$, admet les mêmes valeurs-limites.

$\frac{\pi}{4^{m+1}}$ dans lesquels la fonction $F_m(z)$ converge vers des valeurs finies, égales respectivement à celles que fournit l'expression

$$\pm 1 \pm a_1 \pm a_2 \pm \cdots \pm a_m$$

lorsqu'on y choisit successivement les 2^{m+1} combinaisons de signes différentes.

12. Imposons maintenant aux quantités $a_1, \cdots, a_k, \cdots$ les conditions suivantes:

(a) Elles sont toutes réelles et positives.

(b) A deux combinaisons de signes différentes correspondent deux valeurs distinctes de l'expression

$$(E) \qquad \pm 1 \pm a_1 \pm a_2 \pm \cdots \pm a_k \pm \cdots.$$

(c) La fonction

$$(4) \qquad F(z) = \lim_{m=\infty} F_m(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k f_k(z)$$

est une fonction entière.

La condition (a) ne sert évidemment qu'à simplifier la fonction $F(z)$.

La condition (b) sera vérifiée dès qu'on prend

$$(5) \qquad a_k < \frac{a_{k-1}}{2} \qquad (a_0 = 1,\ k = 1, 2, \cdots).$$

En effet, soient

$$(6) \qquad \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon_k a_k \quad \text{et} \quad \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon'_k a_k$$

deux valeurs de l'expression (E), les ε et ε' étant des valeurs bien déterminées, égales soit à $+1$, soit à -1, et supposons qu'on n'ait pas $\varepsilon_k = \varepsilon'_k$ pour toute valeur k. Soient ε_{k_0} et ε'_{k_0} les premiers coefficients inégaux; on a donc $|\varepsilon_{k_0} - \varepsilon'_{k_0}| = 2$.

Si les deux valeurs (6) étaient égales, on aurait

$$\sum_{k=k_0}^{\infty} \varepsilon_k a_k = \sum_{k=k_0}^{\infty} \varepsilon'_k a_k$$

d'où suivrait

$$(\varepsilon_{k_0} - \varepsilon'_{k_0}) a_{k_0} = \sum_{k=k_0+1}^{\infty} (\varepsilon'_k - \varepsilon_k) a_k$$

et par suite, en prenant le module de chaque membre,

$$2a_{k_0} \leqq \sum_{k=k_0+1}^{\infty} |\varepsilon'_k - \varepsilon_k| a_k \leqq 2 \sum_{k=k_0+1}^{\infty} a_k.$$

Or, d'après l'inégalité (5), le dernier membre est inférieur à $2a_{k_0}$, et l'inégalité obtenue implique donc une contradiction, ce qui démontre notre assertion.

Enfin, quant à la condition (c), on pourra toujours lui satisfaire, en même temps qu'à la condition (b), en faisant décroître suffisamment vite les coefficients a_1, a_2, ...[1]).

13. En poursuivant indéfiniment le procédé décrit au n° 11, on arrive à exclure de l'angle $0 \leqq \psi \leqq \pi$ les rayons intérieurs d'une suite indéfinie d'angles partiels qui sont extérieurs les uns aux autres et dont la somme totale est égale à π. Les seuls rayons qui ne seront pas exclus sont donc les côtés de ces angles partiels et leurs rayons-limites. L'ensemble de tous ces rayons, que nous désignerons par (L), est un ensemble parfait, et sa puissance est donc celle du continu.

De la définition même de l'ensemble (L) il résulte que chacun de ses rayons appartient, soit comme rayon intérieur soit comme côté, à l'un des angles v_m (*voir* n° 11) dans lesquels la fonction $F_m(z)$ converge vers des limites finies, et cela quel que soit l'indice m. D'après les propriétés 1° et 2° du n° 10, toute fonction $f_k(z)$ vérifie donc sur l'un quelconque des rayons L l'inégalité $|f_k(z)| < M$, et tend sur chacun de ces rayons vers une limite finie, égale soit à $+1$ soit à -1.

---

[1]) En tenant compte de l'inégalité (2) (n° 6), on voit qu'il suffit de déterminer les a de sorte que la série $\sum_{k=0}^{\infty} a_k e^{\varrho^{2 \cdot 4^k}}$ soit convergente pour toute valeur de ϱ, ce qui arrive par exemple si l'on choisit $a_k = e^{-k^{2 \cdot 4^k}}$.

14. Ceci posé nous ferons voir que *sur tout rayon de l'ensemble* (L) *la fonction* $F(z)$ *tend vers une valeur déterminée faisant partie de l'ensemble* (E). D'une manière plus précise, si ε_k est la limite de $f_k(z)$ sur le rayon L en question, nous ferons voir que $F(z)$ tend sur ce rayon vers la limite

$$\omega = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon_k a_k.$$

Écrivons à cet effet

$$F(z) - \omega = \sum_{k=0}^{m_0} a_k f_k(z) - \sum_{k=0}^{m_0} \varepsilon_k a_k + \sum_{m_0+1}^{\infty} a_k f_k(z) - \sum_{m_0+1}^{\infty} \varepsilon_k a_k,$$

d'où suit

$$(7) \quad |F(z) - \omega| \leq \left| \sum_{k=0}^{m_0} a_k f_k(z) - \sum_{k=0}^{m_0} \varepsilon_k a_k \right| + \left| \sum_{m_0+1}^{\infty} a_k f_k(z) \right| + \left| \sum_{m_0+1}^{\infty} \varepsilon_k a_k \right|,$$

et prenons un nombre positif δ arbitrairement petit. Puisque, en vertu de la condition (b) du n⁰ 12, la série $\sum\limits_{k=0}^{\infty} a_k$ est convergente, on pourra choisir l'entier m_0 assez grand pour qu'on ait

$$(8) \quad \sum_{k=m_0+1}^{\infty} a_k < \delta$$

d'où l'on tire

$$(9) \quad \left| \sum_{k=m_0+1}^{\infty} \varepsilon_k a_k \right| \leq \sum_{k=m_0+1}^{\infty} a_k < \delta.$$

D'autre part on a sur le rayon L, d'après ce qui a été dit au n⁰ 13,

$$\left| \sum_{k=m_0+1}^{\infty} a_k f_k(z) \right| < M \sum_{k=m_0+1}^{\infty} a_k$$

et par suite, d'après l'inégalité (8)

$$(10) \quad \left| \sum_{k=m_0+1}^{\infty} a_k f_k(z) \right| < M\delta.$$

Puisque la fonction $F_{m_0}(z)$ tend uniformément vers la valeur

$\sum_{k=0}^{m_0} \varepsilon_k a_k$ dans l'angle v_{m_0} auquel appartient le rayon L, on pourra ensuite choisir une valeur finie ϱ_0 telle qu'on ait sur ce rayon, dès que $|z| > \varrho_0$,

$$(11) \qquad \left| F_{m_0}(z) - \sum_{k=0}^{m_0} \varepsilon_k a_k \right| = \left| \sum_{k=0}^{m_0} a_k f_k(z) - \sum_{k=0}^{m_0} \varepsilon_k a_k \right| < \delta.$$

En ajoutant les inégalités (9), (10) et (11), on trouve donc, en vertu de (7), qu'on a sur le rayon L pour $|z| > \varrho_0$

$$|F(z) - \omega| < \delta(M+2),$$

d'où résulte la proposition énoncée.

Inversement, étant donnée une valeur quelconque

$$\omega = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon_k a_k$$

de l'ensemble (E), il existe un rayon déterminé L_ω de l'ensemble (L) sur lequel $F(z)$ tend vers cette valeur. En effet, il y a un angle v_m bien déterminé dans lequel la fonction $F_m(z)$ tend vers la limite $\sum_{k=0}^{m} \varepsilon_k a_k$. En faisant successivement $m = 1, 2, \ldots$, on aura ainsi une suite bien déterminée d'angles $v_1, v_2, \ldots, v_m, \ldots$ dont chacun est intérieur à celui qui le précède et qui tendent vers zéro. Donc il existe un rayon et un seul, L_ω, qui est commun à tous ces angles, et le raisonnement ci-dessus fait voir que, sur ce rayon, la fonction $F(z)$ tend bien vers la limite ω.

On voit donc qu'il y a une correspondance bi-univoque entre les rayons de l'ensemble (L) et les valeurs comprises dans l'ensemble (E), qui, comme nous avons déjà dit, sont toutes des valeurs asymptotiques de la fonction $F(z)$.

15. Puisque les singularités transcendantes de la fonction inverse, $z = \Phi(w)$, de la fonction entière $w = F(z)$ se confondent avec les valeurs asymptotiques de $F(z)$, toute valeur de l'ensemble (E) est une singularité transcendante pour $\Phi(w)$. Comme ces valeurs sont toutes différentes entre elles

et qu'elles correspondent d'une manière bi-univoque aux rayons de l'ensemble (L), l'ensemble (E) est, comme (L), de la puissance du continu [1]), et nous avons ainsi établi ce résultat:

La fonction inverse $\Phi(w)$ de la fonction entière (4) admet comme singularités transcendantes toutes les valeurs

$$\pm 1 \pm a_1 \pm a_2 \pm \cdots \pm a_m \pm \cdots$$

qui forment un ensemble de la puissance du continu.

16. En terminant signalons encore quelques propriétés de la fonction entière $F(z)$.

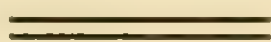
Du raisonnement du n⁰ 14 il résulte que, quelque petit que soit le nombre positif δ, on pourra entourer le rayon L_ω, sur lequel $F(z)$ tend vers ω, d'un angle tel que, sur tout rayon L qui en fasse partie, la valeur-limite de $F(z)$ diffère de ω d'une quantité numériquement inférieure à δ.

D'autre part, entre deux quelconques des rayons L il y a toujours un rayon sur lequel $F(z)$ tend vers l'infini. En fait, d'après la propriété 3⁰ du n⁰ 10, la fonction $f_{m+1}(z)$ converge vers l'infini sur la bissectrice de l'un quelconque des angles v_m considérés au n⁰ 11, tandis que chacune des fonctions $f_{m+2}(z), f_{m+3}(z), \cdots$ y tend vers $+1$. En écrivant

$$F(z) = F_m(z) + a_{m+1} f_{m+1}(z) + \sum_{k=m+2}^{\infty} a_k f_k(z)$$

on en conclut que, sur ces bissectrices, la fonction $F(z)$ tend vers l'infini. Puisqu'entre deux rayons L quelconques il y a toujours un angle v_m dès que m est suffisamment grand, il s'y trouve donc un rayon sur lequel $F(z)$ tend vers l'infini.

[1]) Ceci résulte aussi de ce qu'on peut établir une correspondance bi-univoque entre les valeurs (E) et les fractions duales infinies de l'intervalle (0, 1).



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 4.

Ueber Dialursäure und Alloparsäure.

(Dialurate vom Typus I und II Menschutkins).

Von

Ernst Edv. Sundvik.

Als Liebig und Wöhler 1838 [1]) ihre classischen Untersuchungen über die Natur der Harnsäure publizierten, erwähnten sie auch einer Säure, welche sie Dialursäure nannten, und analysierten das Ammoniumsalz derselben. Die Analyse gab der Säure die Formel $C_4H_4N_2O_4$, wovon mehr unten. Es zeigte sich doch unmöglich die Säure aus dem Salze abzuscheiden. Der durch warme Salzsäure aus dem Ammoniumsalz abgeschiedene Körper schien aber Alloxantin zu sein, obgleich mit verschiedener Krystallform. — Die richtige Natur des Körpers soll näher unten erleuchtet werden. Seitdem Strecker [2]) die richtige Erklärung der Reaktion von Alloxan mit Kaliumcarbonat bei Gegenwart von Cyankalium gegeben und dazu das dialursaure Kalium analysiert hatte, waren diese beiden Salze, das Ammonium- und das Kaliumsalz, bis auf weiteres das einzige vorhandene analytische Material.

Erst Menschutkin (1876) [3]) kommt das Verdienst zu eine genauere Untersuchung über die Dialursäuresalze

---

[1]) Ann. d. Ch. u. Pharm. 26—276.

[2]) Ann. d. Ch. u. Pharm. 113—47.

[3]) Ann. Ch. u. Pharm. 182—70.

gemacht zu haben. Die Säure selbst, oder besser die Säuren selbst, waren für Liebig und Wöhler unbekannt, was die Zusammensetzung betrifft, und blieben so auch für Menschutkin. Menschutkin glaubte annehmen zu können dass die Säure Zwei Serien von Salzen bilde, theils vom Typus $C_4H_3N_2O_4 . R$, theils vom Typus $C_7H_8N_4O_{10} . R_2$. Die zum ersten Typus gehörenden wäre vor allem Liebig u. Wöhlers Ammoniumsalz neben Streckers Kaliumsalz. Bei Neutralisieren einer Dialursäurelösung mit Alkalicarbonaten bekommt man stets Salze vom Typus $C_7H_8N_4O_{10} . R_2$. Mit Ausnahme des Natrium- und des Bariumsalzes, welche nur in dieser Form existieren können, können diese Salze beim Umkrystallisieren bei Gegenwart von den entsprechenden Alkalicarbonaten in solchen vom ersten Typus, $C_4H_3N_2O_4 . R$, umgewandelt werden. Diese Salze vom Typus I gehen doch widerum beim Umkrystallisieren gleich in Salze des Typus II über. Menschutkin hat die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze, womöglich von beiden Typen, untersucht, dazu noch das Bariumsalz.

Bis auf den heutigen Tag ist diese Theorie von Menschutkin, also von Twei Typen der dialursauren Salze, *nicht aber von den Dialursäuren selbst*, die herrschende. *Es giebt nur e i n e Dialursäure, $C_4H_4N_2O_4$, die zwei Serien von Salzen giebt.* Eine andere Säure als diese ist unbekannt. Es erwies sich unmöglich aus den Salzen eine Säure darzustellen.

Keiner hat zu erforschen versucht unter welchen Bedingungen Typus I in Typus II übergeht und welche Nebenprodukte sich dabei bilden. Es ist ja ganz undenkbar, dass hier *eine glatte Reaktion stattfinde.* Die Reaktionen der beiden Salze (bezw. Säuren) sind ebenso unerforscht. Es schien mir ausserdem als völlig ausgeschlossen, dass *beide diese Salze* dasselbe Recht auf den Namen Dialurate haben konnten. Ich habe mich darum seit mehreren Jahren mit einer Untersuchung in dieser Hinsicht beschäftigt und will hier die Resultate bekannt machen.

Wie natürlich beginne ich mit der primären, Liebigs u. Wöhlers Dialursäure. —

I. Die Dialursäure Liebigs und Wöhlers, $C_4H_4N_2O_4$.

Die Dialursäure dieser Formel habe ich hauptsächlich nach Schlieper[1]) dargestellt und aus Wasser umkrystallisiert. Die über Nacht abgeschiedene Säure muss rasch durch Pressen zwischen Filtrierpapier, bezw. in Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Im feuchten Zustande oxydiert sie sich nämlich sehr schnell und geht in Alloxantin, bei Gegenwart von Ammoniak in Murexid über.

In trockner Luft wittert die Säure, doch ziemlich langsam. Für die zwei ersten Analysen wurde die Säure zwischen Löschpapier, für die dritte im Luftbade getrocknet.

1. 1,0218 g. Säure gaben nach Kjeldahl 0,1754 N (12,53 cm³ norm. Säure) oder 17,17 % N.

2. 1,081 g. Säure gaben 0,1862 N (13,3 cm³ norm. Säure) oder 17,22 %.

Die Formel $C_4H_4N_2O_4 \,.\, H_2O$ erfordert 17,29 % N_2.

3. 0,4275 g. (bei 100 % getr.) gaben 0,084 N_2 (6 cm³ norm. Säure) oder 19,64 % N_2, einem Molecül 143 entsprechend. $C_4H_4N_2O_4=144{,}05$ erfordert 19,45 % N.

Diese oben analysierte Säure, die wahre Dialursäure, kann aus ihren Salzen nicht dargestellt werden. Die Salze selbst können nur aus Alloxan und einem Carbonate bei Gegenwart von Cyanwasserstoff dargestellt werden und sie gehen beim Behandeln mit Wasser sogleich in Salze vom Typus II über. Wie Liebig und Wöhler durch Sättigen der durch Reduktion von einer Alloxanlösung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Säure von Typus I mit Ammoniumcarbonat ein Salz desselben Typus bekommen konnte, wird wohl ein Rätsel bleiben. Menschutkin erhielt in dieser Weise nur Salze vom Typus II. Liebig und Wöhlers analytische Belege zeigten, dass $CO : N = 1054 : 428$, das heisst $C : N = 527 : 428$ d. h. wie $4 : 3{,}25$ oder wie $7 : 5.72$. Die Formeln $C_4H_3N_2O_4 .\ NH_4$ und $C_7H_8N_4O_{10}\,(NH_4)_2$ haben ein Kohlenstoff und Stickstoffgehalt wie 4 : 3, bezw. 7 : 6. Die Resultate passen wenig für die eine wie für die andere

---

[1]) Ann. Ch. u. Pharm. 55—253.

Formel, doch eher für die letztere. Die hergeleitete Formel für die Dialursäure war doch die richtige.

II. Die Dialursäure vom Typus $C_7H_{10}N_4O_{10}$ und einige Salze derselben.

Salze der Säure $C_7H_{10}N_4O_{10}$ kann man leicht erhalten durch Neutralisieren der beiden Säuren in der Wärme mit den entsprechenden Carbonaten, wobei man doch einen Ueberschuss der letzteren vermeiden muss. Dadurch kann ein wenig Salz vom Typus I entstehen. Man thut am besten so, dass die Säure, in heissem Wasser aufgelöst, mit etwas Essigsäure angesäuert und dann mit einer gleichfalls mit Essigsäure angesäuerten starken Acetatlösung vermischt wird. Nach kurzer Zeit beginnt das Auskrystallisieren des neutralen Salzes. Ich habe in dieser Weise alle Alkalisalze darstellen können. Analytische Belege folgen unten.

Die Säure selbst lässt sich, gegen die Behauptungen Liebigs und Wöhlers, auch Menschutkins, sehr leicht aus den entsprechenden Salzen darstellen. Das schwerlösliche, feinpulvrige Salz wird mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, dann mit der eben gemachten, noch heissen Lösung von Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Volumen unter Umrührung vermischt. Das Salz löst sich gleich, bald aber beginnt das Auskrystallisieren der Säure. Man lässt stehen, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser alle Schwefelsäure weg und krystallisiert wo nötig, einmal um.

Die Säure $C_7H_{10}N_4O_{10} + Aq.$ krystallisiert in längeren Prismen, als die vorige, und in Formen, die dem Taurin oder der Hippursäure nicht unähnlich sind. Manchmal treten Formen auf die ein verschiedenes Aussehen zeigen.

Die Krystalle verwittern sehr leicht, viel leichter als die Säure $C_4H_4N_2O_4$ und zerfallen dabei zum Pulver. Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Säuren sind ziemlich gleich. Beide sind im kalten Wasser schwer, in heissen ziemlich leichtlöslich. Während aber die Dialursäure Liebigs und Wöhlers sich leicht oxydiert und bei Gegenwart von

Ammoniak rot wird, findet man solches bei einer Lösung dieser Säure nicht. Eine wässerige Lösung jener setzt in wenigen Tagen alles Gelöstes als Alloxantin ab; diese aber bleibt in Lösung wenigstens scheinbar unverändert [1]). Sie ist also eine viel beständigere Verbindung. Ganz unersetzt dürfte sie doch nicht bleiben.

Für die Analyse wurde die Säure längere Zeit in Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

4. 0,9156 g gaben 0,1652 N (11,8 cm³ norm. Säure), oder 18,03 % N
5. 0,399 g gaben 0,4091 CO_2=0,11157 C, oder 27,27 % C.
» » 0,1167 H_2O=0,01297 H, oder 3,17 % H.

Die Formel $C_7H_{10}N_4O_{10}$ erfordert 18,07 % N, 27,09 % C und 3,25 % H. Die Säure war also wasserfrei.

Um die Zusammensetzung der *krystallisierten Säure* zu erforschen habe ich folgende Analysen gemacht.

6. 1,1924 g. der oben krystallisierten Säure gab nach Kjeldahl 0,25312 N (18,08 Cm³ norm. Säure), oder 16,96 % N.
7. 1,6015 g gaben 0,273 N (19,5 cm³ norm. Säure), oder 17,04 % N

Die Säure krystallisiert also mit 1 Mol. H_2O und hat die Formel: $C_7H_{10}N_4O_{10} \cdot H_2O$, welche 17,07 % N erfordert.

Da aber die Säure nicht nur Krystallwasser, sondern auch mehrere Hydroxylen im Molekül haben muss, habe ich es nötig gefunden auszuforschen, wie viel Wasser sie beim Erhitzen abgeben könne. Höher als 105°—110° C. kann man die Säure nicht erhitzen, da sie sich dann zu bräunen anfängt.

8. 1,1508 g. getr. Säure gaben bei 105—108° C. 0,11859 g H_2O ab, entsprechend 10,3 %. [2])
9. 1,3311 g gaben bei 105—107° C. 0,1467 H_2O ab, oder 11,02 %.

Die Säure $C_7H_{10}N_4O_{10} \cdot H_2O$ hat also bei dieser Temperatur nicht nur das Krystallwasser gänzlich verloren, sondern auch noch 1 Mol. Wasser. Rückständig ist $C_7H_8N_4O_9$ geblieben. Folgende Kjeldahl-Bestimmung beweist dieselbe Thatsache:

---

[1]) Beim Abfiltrieren der gefällten Säure nimmt man oft wahr, dass das Filter sich röthet. Dies kommt aber von kleinen Mengen Dialursäure I, und verschwindet nach Umcrystallisieren.

[2]) Die Säure stand nachts über im Glase, war wohl ein wenig verwittert.

10. 1,1844 g. bei 105—108° C. getr. Säure gaben 0,2261 N (16,15 cm³ norm. Säure), oder 19,09 % N.

$C_7H_{10}N_4O_{10} . H_2O$ muss um $C_7H_8N_4O_9$ zu bilden 2 Mol. oder 11 % Wasser abgeben. Dieser Körper sollte 19,18 % N statt gefundene 19,09 % enthalten. Aus dem Stickstoffgehalt berechnet sich der Mol. zu 293 statt 292,09. Das Verhalten des Na-Salzes in dieser Hinsicht wird unten erwähnt.

Schon L i e b i g und W ö h l e r hatten diese Säure unter ihren Händen, glaubten aber, dass sie Alloxantin sei,[1]) ungeachtet der bemerkten, verschiedenen Krystallform. Die Ursache will ich näher unten berühren.

Hier folgen einige Analysen über Salze vom Typus II. Die erste ist mit einem Salz gemacht, das durch Neutralisieren von $C_7H_{10}N_4O_{10}$ mit Kalium-Carbonat erhalten wurde, mit Wasser ausgewaschen in Vacuum über Schwefelsäure einige Tage gestanden hatte.

11. 0,3611 g. Kalium Salz gaben 0,0729 Ka (0,1626 $Ka_2\ SO_4$) oder 20,188 % Kalium, völlig mit der Formel stimmend. —

Kaliumsalz durch Fällung von Säurelösung $C_4H_4N_2O_4$ mit Kaliumacetat erhalten; beide Lösungen waren warm und mit Essigsäure angesäuert; die Salze nicht umkrystallisiert, aber gut mit Wasser ausgewaschen:

12. 0,4397 g. gaben 0,0911 K (0,2031 $K_2\,CO_3$), oder 20,718 %.

13. 0,1878 g. gaben 0,038 K (0,08468 $K_2\,SO_4$), oder 20,23 % Kalium.

Die Formel erfordert 20,19 % Kalium. Das in dieser Weise erhaltene Salz ist also ein neutrales, nicht etwa ein saures Salz, obgleich Säure beim Ausfällen zugegen war. Die Salze waren verschiedenen Ursprungs und die hohen Kaliumprocente bei Analyse 12, muss auf einen Zufall beruhen. Sie entsprechen gerade 2 $(C_7H_8N_4O_{10}\text{-}Ka_2)$--$H_2O$, welche Formel 20,72 % Ka erfordert. Das Salz stand längere Zeit in Vacuum über Schwefelsäure, das für Analyse 13 im Exsiccator über Nacht.

---

[1]) Ann. Ch. u. Pharm. 26—280. —

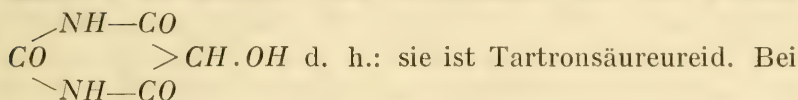
Bemerkenswerth ist, dass Menschutkin[1]) dieselbe Eigenschaft beim *Na*-Salz gefunden hatte, beim Erhitzen aber auf 130° C. — Die Salzen der Säure gaben also nur $^1/_2$, die wasserfreie Säure selbst 1 Mol. H_2O ab. Doch kann ja die Säure vielleicht nicht hoch genug erhitzt werden. In anderem Falle konnte sie vielleicht noch mehr Wasser abgeben.

14. *Na*-Salz, gleich dem Kaliumsalz für Analyse 12 u. 13 bereitet, doch natürlich unter Verwendung von *Na*-Acetat. Bei 100° getrocknet:

0,4060 g. gaben 0,05294 *Na* (0,1635 Na_2SO_4), oder 13,04 %. *Na*. Das Salz erfordert 12,99 % *Na*; war also rein.

III. Die Bildung des Typus II der Dialursäure aus dem Typus I und umgekehrt.

Da es gilt die Konstitution der Dialursäure II zu erklären, ist vor allem nötig die reaktive Gruppe der Dialursäure I zu kennen. Die Dialursäure hat die Formel



d. h.: sie ist Tartronsäureureid. Bei den meisten chemischen Prozessen nimmt der sekundäre Alkoholrest $=CH.OH$ Theil. Der Rest verliert sehr leicht 2 At. Wasserstoff und die Säure geht in Alloxan bezw. in Alloxantin über. Die beiden Körper nehmen eben so leicht H_2 wieder auf und Dialursäure wird zurückgebildet. Der Rest tritt gern mit Ammoniak in gegenseitigen Reaktion unter Bildung von Uramil oder Murexid, wenn Luftsauerstoff mitwirken kann. Der ganze Rest $=CH.OH$ kann auch völlig abgespaltet werden. Es entsteht dann Parabansäure, Oxalursäure oder Oxaluramid neben anderen Produkten. Das ganze chemische Verhalten der Dialursäure ist also von diesem Rest abhängig. Bei noch tiefer gehenden chemischen Prozessen kann natürlich die Parabansäure sich weiter zersetzen unter Bildung von Harnstoff und Oxalsäure, bezw. auch noch Ammoniak und Kohlensäure.

---

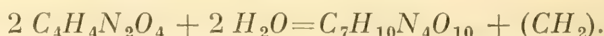
[1]) Ann. Ch. u. Pharm. 182, 29—.

Für die im Rubrik angedeutete Frage ist die Reaktion Streckers[1]) von Bedeutung. Er fand dass Alloxan von Kaliumcarbonat (bei Gegenwart von Cyanwasserstoff) in Dialurat und Oxalurat neben Kohlensäure überführt wird:



$$2\,C_4H_2N_2O_4 + 2\,H_2O = C_4H_4N_2O_4 + C_3H_4N_2O_4 + CO_2$$

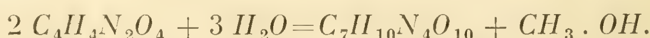
Die Oxalursäure hat sich aus der primär entstandenen Parabansäure gebildet. Die Reaktion von Menschutkin, wodurch Dialursäure beim Sättigen mit Alkalicarbonaten in Typus II derselben Säure übergeht, scheint völlig analog zu sein, wenn man nur bedenkt, dass das Alloxan ein Keton, die Dialursäure I aber ein sekundärer Alkohol ist. Die Reaktion muss in folgender Weise verlaufen:



$$2\,C_4H_4N_2O_4 + 2\,H_2O = C_7H_{10}N_4O_{10} + (CH_2).$$

In jenem Falle scheidet sich CO_2, in diesem aber (CH_2) aus, jedenfalls 1 Kohlenstoffatom.

Es fragt sich nun: was wird von diesem Kohlenstoffrest CH_2 gebildet? C_2H_4 oder gasförmige Produkte, natürlich mit Ausnahme von CO_2, werden nicht wahrgenommen. Die vom ausgeschiedenen Salz abfiltrierte Mutterlauge giebt nach Ansäuern und Destillieren ein neutrales Destillat. Nach jahrelangem Nachsuchen unter Verwendung beträchtlicher Mengen an Material kam ich zuletzt auf die richtige Spur. Der Rest CH_2 geht als Methylalkohol weg und die Reaktion verläuft also:



$$2\,C_4H_4N_2O_4 + 3\,H_2O = C_7H_{10}N_4O_{10} + CH_3\,.\,OH.$$

Der Methylalkohol, vom Rest $CH—OH$ und H_2 gebildet (siehe die Formel auf folgender Seite), wurde stets im Destillate gefunden und nach Oxydation zu Formaldehyd und Verwendung von Morphinschwefelsäure (Fendler u. Mannich)[2]) nachgewiesen. —

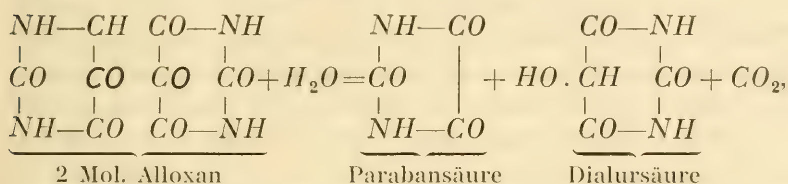
Ich habe schon oben das Verhalten des reaktiven Rests $=CH\,.\,OH$ in der Dialursäure und CO in dem Alloxan berührt.

---

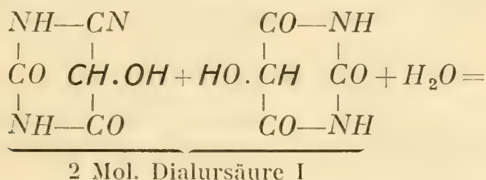
[1]) Ann. Ch. u. Pharm. 113—53.

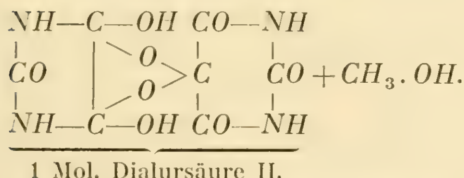
[2]) Sehe: Ministererlass vom 20/7 1905 betreffend den Nachweis von Holzgeist in branntweinhaltigen Arzneimitteln: Apothek. Ztg. 1905—569. —

Nimmt man das angeführte in Betracht, so kann nur *die* Ansicht bestehen bleiben, dass gerade dieser Rest in beiden Fällen der reagierende ist. Die Reaktion von Strecker sollte also diese werden:



die Reaktion von Menschutkin aber die folgende:



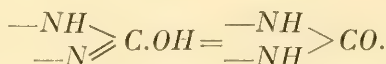


In jenem Falle wird die Parabansäure frei (als Oxalursäure), in diesem tritt sie in das Molekül der neugebildeten Dialursäure II. Die bei den Reaktionen wegfallenden Atome sind fettgedrückt.

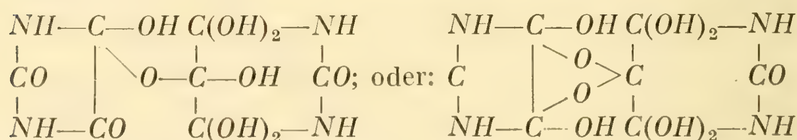
Diese beiden Reaktionen haben das gemeinsam, dass aus 2 Mol. der reagierenden Körper der eine Mittelgruppe gänzlich, von den 2:ten *O*. bezw. H_2 austritt. Mir scheint also die Dialursäure II als eine Vereinigung von Alloxan und Parabansäure, muss also unter Aufnahme von Wasser (Alkalihydraten) in Alloxan (bezw. Alloxansäure) und Parabansäure (bezw. Oxalursäure) zerfallen. Sie kann aber durch Hydrolyse (Umkrystallisieren der Alkalisalze bei Gegenwart von Carbonaten) in Kohlensäure, Harnstoff und Dialursäure I zerfallen, bezw. dazu noch in Ammoniak und Kohlen-

säure (Zerfallsprodukte des Harnstoffs). Beim Kochen von *Na*-Dialurat II mit Wasser längere Zeit, geht das Salz vollständig in Tartronaminsaures Salz über. Die Theorie fordert 33 %, Menschutkin erhielt 30 % Säure.

Bemerkenswerth ist noch, dass bei der Strecker'schen Reaktion unter Verwendung von Natrium-Carbonat nicht ein Salz vom Typus I, sondern vom Typus II sich bildet. Da jenes nicht bestehen kann, geht es in statu nascendi in dieser über. Wird Ammoniak statt dessen Carbonat zur Darstellung von Ammonium-Dialurat I vorsichtig verwendet, so erhält man neben Dialurat auch Oxaluramid. — Die Säureeigenschaften dieser Säuren liegen wohl, wie bei der Harnsäure, an der tautomeren Gruppe

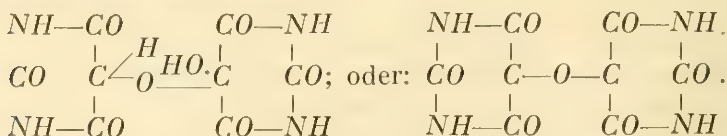


Die Konstitution der Dialursäure II ist also meiner Ansicht nach entweder:



Die zweite Formel scheint mir am besten den Verhältnissen entsprechend.

Man mag sich hier nur erinnern, dass sowohl Parabansäure als Alloxan wie viele Ketone sich mit 1 Mol. Wasser fest vereinigen können. Bei diesen beiden Körper geht solches Wasser erst bei 150—160° C. weg. Ein Analogon der Dialursäure II ist das Alloxantin, eine Verbindung von Alloxan und Dialursäure I:



Beide oben aufgestellte Formeln können ihr Recht verteidigen. Für die Richtigkeit einer dieser Formeln sprechen

auch die Reaktion der Dialursäure II. Beim Umkrystallisieren im Gegenwart von Kalium- und Ammonium-Carbonat gehen ja die entsprechende Salze durch Hydrolyse in Dialursäure I, Kohlensäuresalze und Harnstoff über. Die vollständige Ueberführung der Dialursäure II nach der Formel $C_7H_8N_4O_{10}R_2 = 2\ CO_2 + CO(NH_2)_2 + R\ .\ OH + C_4H_3N_2O_4\ .\ R.$ ist mir niemals gelungen, um so weniger alles Kohlenstoff für die Dialursäure I, wie es Menschutkin offenbar annimmt. Es musste ja dann CH_2 wieder aufgenommen werden. Wovon? Auch sind die Verluste beträchtlich, da auch andere Reaktionen stattfinden, wohl auch Tartronaminsäure und deren Zersetzungsprodukte auftreten[1]. Sicher ist, dass der Uebergang von Salze des Typus II in solche vom Typus I nicht so einfach ist, als Menschutkin annimmt.

Die Einwirkung von *Alkalien* ist noch mehr kompliziert. Erwärmt man einige Säurekrystalle mit Ammoniak, so werden sie rot. Uebergiesst man etwas mehr mit starkem Ammoniak und erhitzt durch Einsenken des Gefässes in das Wasserbad unter weiterem Ammoniakzusatz, wo nötig, bis die Lösung abgefärbt und weiter sich rötlich oder rothbraun gefärbt hat, so fällt Essigsäure aus der erkalteten Lösung die sehr schön irisierenden Krystalle von Uramil. Die Krystalle in heissem Wasser gelöst und unter Zusatz von einer Spur Ammoniak und wenig Qwecksilberoxyd erwärmt, giebt sehr schön die Murexid-farbe. Da das Uramil hier nur aus Dialursäure I und Ammoniak entstanden sein kann, hat also die Dialursäure II sich in Dialursäure I, Kohlensäure und Harnstoff zersetzt. Da aber Murexid auch entstanden ist (Murexidfärbung schon beim Erwärmen mit Ammoniak), so muss auch eine andere Reaktion stattgefunden haben: Bildung von Alloxan (bezw. Alloxansäure) und Parabansäure (bezw. Oxalursäure). Denn nur Alloxan und Uramil können ja hier Murexid geben. Die Alkalihydrate, auch Barium- und Calciumhydrate, geben meist schon in der Kälte dieselbe Reaktion, Blaufärbung (Veilchenfarbe), durch Entstehen von

[1]) Menschutkin, Ann. Ch. u. Pharm. 182—82. Wenn die Salze rein sind, treten keine, oder nur Spuren von Oxalsäure auf.

neutralen Purpuraten. Auch Ammoniak hat sich also hier vom Parabanreste losgemacht.

Wir kommen nun zu dieser Reaktion. Man sieht in allen chemischen Werken angegeben, dass Alloxantin mit Barytwasser eine veilchenblaue Färbung giebt. Diese Angabe stammt von Liebig und Wöhler[1]). Es ist aber eine Reaktion die alle Dialursäure enthaltenden Körper giebt, also auch die beiden Dialursäuren, und, wie oben gezeigt wurde, durch Bildung von Purpurate. Liebig und Wöhler, die die Dialursäure II nicht kannten, glaubten, dass die Reaktion auf Gegenwart von Alloxantin beruhe. Eine andere Reaktion ist ebenso, wie ich gefunden habe, eine allgemeine Dialursäure-Reaktion und characteristisch. Alle Verbindungen, die Dialursäure enthalten, reduzieren beim Zusatz von Silbersalz gleich das Metall auch in salpetersaurer Lösung, ohne dass Erwärmen nötig ist. Alloxan giebt diese Reaktion nicht.

Die neue Säure, $C_7H_{10}N_4O_{10}$, *nenne ich Alloparsäure,* um deren Zersetzungsprodukte, Alloxan und Parabansäure anzudeuten.

V. *Schlussfolgerungen.*

1. Die beiden *Dialursäuren sind keine zusammenhörigen Körper*, sondern ebenso verschieden wie die Dialursäure und das Alloxantin.

2. Durch *Neutralisieren* von Dialursäure $C_4H_4N_2O_4$ mit Alkalicarbonaten können die entsprechenden Salze nicht dargestellt werden (entgegen Liebig u. Wöhler, aber den Angaben von Menschutkin entsprechend). Die Säure kann aus ihrem Salze nicht durch Mineral-Säuren abgeschieden werden.

3. In beiden diesen Fällen zerfällt die Säure nach der Formel: $2\,C_4H_4N_2O_4 + 2\,H_2O = C_7H_{10}N_4O_{10} + CH_3 . OH$ (Me-

[1]) Ann. Ch. u. Pharm. 26—263. —

thylalkohol). Beim *Umkrystallisieren* verhalten sich die Salze gleich.

4. Die Dialursäure vom Typus II, $C_7H_{10}N_4O_{10}$, ist, bis zum heutigen Tage herrschender Annahme entgegen, leicht und ohne Verlust durch Salzsäure oder Schwefelsäure aus ihren Salzen *darstellbar*.

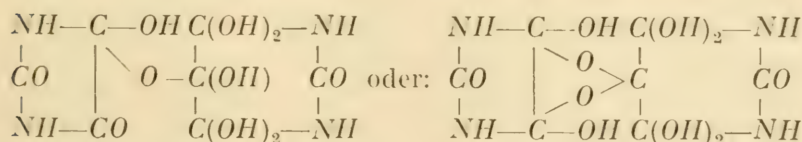
5. *Die beiden Säuren krystallisieren* mit einem Mol. Krystallwasser. $C_4H_4N_2O_4 \cdot H_2O$ verliert das Wasser bei 100—110° C.

6. Die Säure $C_7H_{10}N_4O_{10} \cdot H_2O$ *verliert im Vacuum* über Schwefelsäure ziemlich langsam ihr Krystallwasser vollständig. Wird sie etwas über 100° erhitzt, so verliert sie 2 Mol. H_2O und geht in $C_7H_8N_4O_9$ über, ein Beweis für die Gegenwart von mehreren Hydroxylreste in Molekül. Beim Lösen in Wasser nimmt sie solches wieder auf. Mehr als 110° C. scheint die Säure nicht ohne Zersetzung vertragen zu können.

7. L i e b i g und W ö h l e r s *Alloxantinreaktion* (Blaufärbung einer Lösung beim Zusatz von Barytwasser) ist nicht für Alloxantin eigen. *Sie ist eine Dialursäurereaktion* und kommt allen chemischen Körpern zu, welche Dialursäure geben können, also den beiden Dialursäuren und Alloxantin. Die Reaktion wird auch durch die gewöhnlichen Alkalien und auch durch Ammoniak bewirkt. Es bildet sich die Veilchenfarbe durch entstandenen neutralen Purpurate, was unschwer nachweisbar ist.

8. Die *Reduktion von Silber* aus einem Silbersalz in der Kälte, auch bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure, ist eine gleiche allgemeine Dialursäurereaktion.

9. Die volle Formel der Säure $C_7H_{10}N_4O_{10}$ scheint mir nur eine der folgenden zu sein:



Bei letzteren Formel ist eine Anlagerung von Hydroxylen, durch die stark negative Gruppe $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!>\!C$ bedingt,

leicht zu verstehen. Die Formel ist dazu symmetrisch. —

10. Die Säure $C_7H_{10}N_4O_{10}$ ist von Liebig und Wöhler, ungeachtet der bemerkten verschiedenen Krystallform, als Alloxantin angesehen worden. Die Angabe, dass aus den Salzen $C_7H_8N_4O_{10} . R_2$ durch Säuren Alloxantin entstehe, muss aus den Handbüchern gestrichen werden [1].

11. *Da die Säure* $C_7H_{10}N_4O_{10}$ *kein Recht auf den Namen Dialursäure hat,* gebe ich ihr den Namen *Alloparsäure.*

[1]) Sehe z. B. Beilstein, Handb. d. organ. Ch. 1—1401



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 5.

Om den elektriska kraftens fortplantningshastighet i luft och längs metalltrådar

av

KARL F. LINDMAN.

I. Översikt.

1. För Maxwell's elektrodynamiska teori och den därmed sammanhängande elektromagnetiska teorin för ljuset är som bekant frågan om de elektromagnetiska vågornas fortplantningshastighet i luft (eller tomrummet) av fundamental betydelse. Vad den hastighet beträffar, varmed elektromagnetiska störingar utbreda sig längs metalltrådar (i luft), är denna — såvida trådarna uppfylla vissa nedan närmare omnämnda villkor och om vi bortse från differenser av ordningen $^1/_{10\,000}$ — såväl enligt Maxwell's teori som enligt de äldre teorierna lika med ljusets hastighet, vilket även bekräftats av erfarenheten. Genom den fria luften (egentligen etern) fortplanta sig dessa störingar enligt Maxwell ävenledes med ljusets hastighet i form av transversella vågor, varemot de enligt den av v. Helmholtz utvidgade äldre teorin i detta sistnämnda fall fortplanta sig till en del såsom transversella vågor med den ändliga hastigheten $c_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 - 1}}$, då c_0 betecknar ljusets fortplantningshastighet och ε_0 eterns

dielektricitetskonstant, och till en annan del såsom longitudinella vågor med en oändligt stor fortplantningshastighet. Om nu ε_0 är mycket stor i förhållande till 1, vilket är lika betydande med att, såsom Maxwell antog, den oförmedlade verkan på avstånd kan försummas i bredd med den genom etern (eller en isolator) förmedlade verkan [1]), erhåller man sålunda även enligt v. Helmholtz's teori för de elektromagnetiska störingarnas fortplantningshastighet i tomrummet (eller luften) det ändliga värdet c_0. Genom mätning av fortplantningshastigheten i luft, vilken mätning möjliggjordes genom upptäckten av de Hertz'ska vågorna, erhöll man alltså ett »experimentum crucis» mellan Maxwell's teori och de äldre teorierna [2]).

2. Då Hertz för första gången påvisade stående elektromagnetiska vågor i luft, fann han för den medelst en resonator (med gnisträcka) uppmätta elektriska kraftens maximi- och minimiställens avstånd från den spegel, som tjänade såsom reflektor, följande värden:

första maximum: 1,72 m;
första minimum: 4,12 m;
andra maximum: 6 à 6,50 m;
andra minimum: otydligt.

Såsom värde på våglängden antog han fyra gånger avståndet mellan det första maximet och det första minimet, d. v. s. 9,60 m, i det att han förmenade, att ett minimum låge, icke i spegeln själv, utan 68 cm bakom denna. Då han lät de från

---

[1]) Jmf. Drude, Physik des Aethers, p. 342, 1894.

[2]) Redan av det blotta påvisandet av stående elektromagnetiska vågors förekomst följde, att åtminstone en del av den från oscillatorn utgående verkan fortplantade sig med en ändlig hastighet. Om man kunde påvisa stående vågor med fullständiga noder, d. v. s. ställen där intensiteten vore exakt = 0, så vore därmed redan ådagalagdt (se Drude, l. c. p. 425), att de elektriska och magnetiska kraftverkningarna till ingen del propageras med en oändlig hastighet, d. v. s. den allmänna v. Helmholt'ska teorin vore därmed reducerad till den Maxwell'ska. På grund av vågornas dämpning kan man emellertid icke erhålla absoluta noder, varför man är hänvisad till bestämning av fortplantningshastighetens numeriska värde.

oscillatorn utgående vågorna fortplanta sig längs en metalltråd och undersökte de därvid erhållna stående elektriska trådvågorna medelst samma resonator som nyss, fann han för våglängden ett betydligt mindre värde, nämligen 5,6 (à 5,8) m. Han slöt därav i första hand, att i motsats till den Maxwell'ska teorins fordran den elektriska kraftens fortplantningshastighet i luft vore större än ljusets hastighet.

Vid en närmare prövning fann man emellertid snart, att denna slutsats var förhastad. För att de elektriska vågorna skola fortplantas längs trådar med ljusets hastighet, erfordras att strömbanans självinduktion står i ett bestämt förhållande till dess kapacitet, nämligen i ett sådant, att båda dessa till längdenheten hänförda storheter äro reciprokt lika. För en enda metalltråd, i vars närhet icke befinner sig någon annan ledare av föreskriven form (i vilket fall de från tråden utgående strömlinjerna sträcka sig till arbetsrummets väggar och golv eller experimentatorns kropp), är detta villkor i allmänhet icke uppfyllt, varför man icke utan vidare kunde antaga, att den hastighet, varmed vågorna fortplantade sig längs den av Hertz använda tråden, vore exakt lika med ljusets. Härtill kommer vidare såsom en mycket väsentlig omständighet, att maximi- och minimiställenas läge vid de stående vågorna i luft i t. o. m. ganska hög grad kunde hava påverkats av störande reflexioner från arbetsrummets väggar, golv och tak ävensom därav, att den av Hertz använda spegeln icke var tillräckligt stor. Det nyssnämnda villkoret för att vågornas fortplantningshastighet längs trådar skall vara lika med ljusets uppfylles däremot av det av Lecher[1]) först använda systemet av tvenne med varandra parallella trådar (ifall trådarnas diameter icke överstiger några få millimeter, är ett avstånd av några centimeter mellan trådarna tillräckligt). Då Sarasin och de la Rive[2]) sedermera upprepade Hertz's försök i en mycket stor sal och med användning av en mycket

---

[1]) E. Lecher, Wied. Ann. **41**, p. 850; 1890.

[2]) E, Sarasin et L. de la Rive, Arch. des sciences physiques et naturelles (Genève) **23**, p. 113; 1890 och **29**, p. 358 och 441; 1893.

stor spegel, funno de, då oscillatorn och resonatorn voro av ungefär samma dimensioner som vid Hertz's eget försök, en våglängd av i det närmaste 6 m, såväl då vågorna utbredde sig fritt genom luften som då de fortplantade sig längs ett Lecher's trådsystem. (För vågor av andra längder funno de likaledes i de båda fallen en analog överensstämmelse). Den elektriska kraftens första maximiställe befann sig mitt emellan spegeln och det första minimet framför denna, så att i spegeln själv låg ett minimum. I jämförelse härmed var sålunda vid de Hertz'ska försöken det första maximet hos de stående vågorna i luft förskjutet 22 cm och det första minimet 112 cm i riktning mot oscillatorn. Det fel, som härrörde därav, att Hertz vid sina försök med trådvågor begagnade sig av endast en tråd, synes däremot icke hava varit av någon väsentlig betydelse [1]). Olikheten mellan hans egna och Sarasin's och de la Rive's försöksresultat, vilka senare Hertz betraktade såsom avgörande till förmån för den Maxwell'ska teorin, sökte Hertz förklara genom en inverkan av reflexioner från väggarna i hans arbetsrum. Poincaré [2]) fann dock denna förklaring icke fullt tillfredsställande och anmärkte, att på grund av den av Hertz använda spegelns jämförelsevis ringa dimensioner diffraktionsfenomen kunnat spela en icke oväsentlig roll vid Hertz's försök. I själva verket hade även Trouton [3]) funnit, att en förändring av spegelns dimensioner kan medföra en förskjutning av alla maxima och minima hos de stående vågorna. De av Hertz funna oregelbundenheterna kunde dock icke, såsom jag vid ett tidigare tillfälle [4]) påvisat, på ett tillfredsställande sätt förklaras genom Trouton's försök. I sammanhang

---

[1]) Att Sarasin och de la Rive erhöllo ett något litet större värde för trådvågornas längd än det av Hertz erhållna (skillnaden utgjorde 20 à 40 cm) kan mycket väl förklaras därigenom, att den cirkelformigt böjda resonator, som de använde, var c:a 15 cm längre än den av Hertz använda.

[2]) H. Poincaré, Les oscillations électriques, p. 208—212; 1894.

[3]) F. T. Trouton, Phil. Mag. **32**, p. 80; 1891.

[4]) K. F. Lindman, »Über stationäre elektrische Wellen», (akad. avh. Helsingfors, 1901), p. 8.

med en undersökning av en annan oregelbundenhet, som jag hade observerat hos stående elektriska vågor, upprepade jag det Hertz'ska försöket med vågor av längden 0,6 m och med en spegel, vars dimensioner voro $^1/_{10}$ av den av Hertz använda spegelns. Jag fann då även en analog förskjutning av de stående vågorna emot oscillatorn som den av Hertz erhållna, ehuru endast ungefär hälften så stor. Det visade sig därvid, att denna förskjutning betingades dels därav, att den elektriska kraftens genom reflexionen lidna fasförlust icke, såsom hos en spegel av större höjd var fallet, var $=\pi$ utan något mindre[1]), och dels därav, att de reflekterade strålarna på grund av spegelns ringa storlek erforo en stark spridning. Den av Hertz först dragna slutsatsen, att de elektriska vågornas fasförlust vid den av honom använda spegeln hade ett annat värde än π, synes sålunda till en del berättigad, varjämte även den med växande avstånd från spegeln inträdande hastiga intensitetsminskningen hos de reflekterade vågorna, som betingas av dessas spridning, sannolikt bidrog till den av Hertz funna förskjutningen av de stående vågornas noder och bukar. Att dessa förskjutningar voro i proportion något större än de av mig funna berodde sannolikt, såsom jag även i nämnda undersökning framhöll, på en inverkan av främmande reflexioner (från väggar, golv m. m.), vilka tillföljd av den mycket större våglängd, varmed Hertz

[1]) Spegelns höjd var 40 cm (vid Hertz's försök 4 m) och således icke mycket större än halva våglängden. Vid oförändrad spegelbredd (20 cm) avtog den elektriska kraftens genom reflexionen alstrade fasförändring från värdet π, då spegelns höjd minskades, och gjorde sig denna förändring märkbart gällande, så snart spegelns höjd var mindre än våglängden (då den var = halva våglängden, var fasförändringen = c:a $^3/_4\,\pi$). Genom att på bakre sidan av spegeln bringa i närheten av denna en annan kortare spegel med stora ändkapaciteter (hoprullade stanniolblad) kunde spegelns egensvängningsperiod ökas, utan att den reflekterande ytan förstorades. Den elektriska kraftens fasförlust närmade sig därvid åter värdet π. Denna fasförlust berodde sålunda icke av spegelns höjd i och för sig, utan av dess (av höjden jämte andra omständigheter beroende) egensvängningsperiod. Spegelns bredd inverkade däremot icke märkbart på fasförändringen. Detsamma var även fallet med metalltrådar, som förbundo ändorna av en icke alltför smal spegel med jorden (under inverkan av de infallande vågorna alstrades sannolikt i detta fall svängningar hos spegeln, vilkas period endast berodde av dennas dimensioner).

arbetade, måste hava gjort sig i vida högre grad gällande vid hans försök än vid mina, vid vilka någon dylik inverkan knappt nog alls behövde befaras. Att denna störande inverkan av arbetsrummet i själva verket mycket väl förklarar olikheten mellan de av Hertz och de av mig gjorda observationerna, framgår av en av Sjöström[1]) nyligen utförd undersökning, såsom av denne även uttryckligen framhålles.

3. Oaktat Sarasin's och de la Rive's försök avgjort utföllo till förmån för den Maxwell'ska teorin, var dock, såsom man vid en närmare granskning av dessa försök finner, noggrannheten av desamma så pass ringa, att den Maxwell'ska teorins seger icke kan anses tillfyllest säkerställd genom dem. De av dessa försök erhållna medelvärdena för halva våglängden ($^1/_2\lambda$) i luft och längs trådar anföras i följande tabell, i vilken *d* betecknar den av resonatorn begränsade cirkelns diameter.

d	1 m	0,75 m	0,50 m	0,35 m	0,26 m
$^1/_2\lambda$ i luft	4,00 m	3,00 m	2,00 m	1,50 m	1,10 m
$^1/_2\lambda$ längs trådar	3,81 »	2,96 »	1,96 »	1,46 »	1,12 »

Differenserna mellan luftvågornas och de motsvarande trådvågornas längd var sålunda 1,3—4 %, och i de allra flesta fall voro de förra vågorna något längre än de senare. Om man av tabellen droge den, såsom det förefaller, icke alldeles oberättigade slutsats, att luftvågorna i verkligen vore t. ex. 1,5 % större än trådvågorna av samma period, så skulle detta innebära, att en oförmedlad elektrisk kraft verkligen skulle existera och till sin storlek vara (i luft) $^1/_{33}$ av den förmedlade[2]). De i tabellen angivna medelvärdena för $^1/_2\ \lambda$ äro dock å andra sidan så osäkra, att de nämnda differenserna helt och hållet falla inom försöksfelens gränser[3]). Den nyssnämnda slutsatsen kan därför

[1]) M. Sjöström, Ann. d. Phys. 45. p. 353; 1914.

[2]) Jmf. P. Drude, l. c. p. 472.

[3]) Oaktat de av Sarasin och de la Rive undersökta stående

på sin höjd betraktas såsom möjlig, men icke såsom säker eller ens såsom sannolik.

4. I avsikt att så vitt möjligt undvika de störingar, som gjorde sig gällande vid Sarasin's och de la Rive's försök, upprepade Hammer[1]) under ledning av prof. Dorn för kort tid sedan dessa försök. Han begagnade sig därvid av vågor av något kortare längd och av tvenne olika stora metallspeglar samt anställde sina försök i ett stort källarrum i en borgruin (Moritzburg invid Halle; rummets höjd var 9 à 10 m, längd och bredd c:a 20 m). Resonatorerna voro även vid hans försök ringformigt böjda, men i stället för att i likhet med Hertz samt Sarasin och de la Rive observera sekundärgnistorna iakttog Hammer ljuseffekten i ett vid resonatorerna fäst heliumrör. Anordningen vid försöken med luftvågorna var för övrigt i huvudsak densamma som den av Sarasin och de la Rive använda, varemot för försöken med trådvågor ett av Drude[2]) angivet förfarande tillämpades. För fyra av de inalles åtta resonatorer, Hammer använde, angivas mätningsresultaten i följande tabell:

---

vågorna voro väsentligt regelbundnare än de av Hertz erhallna, voro de dock långt ifrån fullt symmetriskt utbildade. Sålunda var t. ex. det värde av 6 m, som de genom möjligast omsorgsfulla försök erhöllo för våglängden i ett av de i den ovanstående tabellen anförda fallen (d = 0,75 m), enligt vad de själva uppgiva, icke noggrannare än på 15 cm eller 2,5 % när. Sjöström (l. c.) finner, att den osymmetri, som förefinnes hos de ifrågavarande forskarnes interferenskurvor, kan förklaras genom en störande inverkan av reflexioner från arbetsrummets begränsningsytor (särskildt golv och tak), vilken verkan av honom närmare undersökts. Anmärkas bör även, att vid de här betraktade försöken oscillatorn och resonatorn i flertalet fall icke voro isokrona. Såsom jag i ett tidigare arbete (Finska Vet. Soc:s Öfversigt **51** (A) 15; 1909 eller Ann. d. Phys. **38**, p. 523; 1912) påvisat, är den med en resonator uppmätta våglängden ävensom de stående vågornas form i dylika fall i någon mån beroende av skillnaden mellan oscillatorns och resonatorns egensvängningsperioder, vilket beroende icke behöver vara detsamma vid försök med luftvågor och med trådvågor (vid användning av ringformiga resonatorer torde detta beroende dock vara mindre än vid användning av rätliniga, sådana jag begagnat mig av).

[1]) M. Hammer, Dissert. Halle a. s. S. 1910; Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. 1911, p. 27.

[2]) P. Drude, Ann. d. Phys. **9**, p. 293; 1902.

$^1/_2\lambda$ i luft	2×2 m[2] stor spegel	100,0 cm	88,0 cm	77,5 cm	66,5 cm
	3×2,5 » » »	98,5 »	87,0 »	76,2 »	65,5 »
$^1/_2\lambda$ längs metalltrådar		95,9 »	86,1 »	74,7 »	65,2 »

Även här äro de luftvågor, som uppmättes med användning av den mindre reflexionsskärmen, 1—4 % större än trådvågorna. Då emellertid denna skillnad minskas med våglängden samt då spegelns dimensioner ökas, ligger det, såsom König [1]) påpekat, nära till hands, att av dessa försök draga den slutsats, att nämnda skillnad endast kan vara betingad av vid försöken med luftvågorna uppträdande yttre störingar samt av de därvid använda reflexionsskärmarnas fortfarande alltför små dimensioner, vilka omständigheter tydligen måste göra sig så mycket mera gällande, ju större våglängden är. Sjöström (l. c.), som närmare granskat de av Hammer utförda mätningarna, finner emellertid, att den approximativa överensstämmelse, som Hammer's värden för fortplantningshastigheten i luft och längs trådar förete, är till stor del endast skenbar och beroende därpå, att Hammer vid sin medeltalsberäkning haft till sitt förfogande såväl för stora som för små värden, varvid han genom vissa överläggningar försökt sluta till, vilka av dessa värden varit för stora och vilka för små, ett förfarande, som synes alltför godtyckligt och som enligt Sjöström sannolikt lett till det resultat, att hastigheten i luft vore något större än den längs metalltrådar [2]).

---

[1]) Jmf. P. Drude, Physik d. Aethers, 2:dra uppl., utg. av W. König 1912, p. 605.

[2]) Såsom ett exempel anför Sjöström, att det i tabellen angivna värdet $\lambda/2 = 87{,}0$ cm grundar sig på följande enskilda värden: 96,3, c:a 80, c:a 82, 84,2 cm, erhållna av minimiställena, och 85, 89,3 78,4, 84,2 cm, erhållna av maximiställena. Med beaktande av en av reflexioner från golv och tak härrörande ständigt fortlöpande förskjutning av interferenskurvans maxima och minina, vilken verkan Hammer icke synes hava tillräckligt beaktat, finner Sjöström, att endast ett av de anförda enskilda värdena, nämligen det av det sista minimistället erhållna, är något så när tillförlitligt, ehuru även detta värde (84,2 cm) erfordrar en korrektion, varigenom man enligt ett av Sjöström gjort antagande erhölle $\lambda/2 = 85{,}6$ cm, vilket mycket

Genom en ganska långt gående sovring och korrigering av de Hammer'ska observationerna kan man visserligen, såsom Sjöström visat (jämf. not 2 på föreg. sida), komma till värden på våglängderna i luft, som t. o. m. mycket nära överensstämma med de för trådvågor erhållna värdena, men på någon större grad av noggrannhet kan ett dylikt förfarande självfallet icke göra anspråk. Av Sjöströms kritik av Hammer's försök framgår emellertid såsom otvivelaktigt, att den av Hammer observerade skillnaden mellan trådvågornas och luftvågornas fortplantningshastigheter faller inom försöksfelens gränser. Då nu dessa fel knappast voro mindre vid Hammer's försök än vid Sarasin's och de la Rive's, kunna alltså de förstnämnda försöken knappast anses innebära något väsentligt framsteg utöver de sistnämnda [1].

5. Enligt en annan, vid första ögonkastet mycket enkel och sinnrik metod har slutligen Gutton [2]) sökt jämföra luftvågornas hastighet med trådvågornas utan att därvid göra bruk av någon resonator och utan mätning av våglängder. Av den vågrörelse, som utgick från en i en parabolisk spegels brännlinje befintlig oscillator, fortplantade sig en del längs tvenne från oscillatorns närhet utgående parallella trådar av koppar, medan en annan del efter att ha tillryggalagt ett längre vägstycke fritt genom luften uppfångades av en annan parabolisk spegel, i vars brännlinje befunno sig ändorna av två andra parallelltrådar, längs vilka vågrörelsen leddes vidare. De båda vågsystemen leddes sålunda till en och samma kohärer på det sätt, att om vågorna uppnådde den samtidigt, deras verkningar upphävde varandra. Genom reglering av de genomlupna vägarnas längd ävensom kohärerns känslighet kunde detta i själva verket

nära överensstämmer med det med trådvågor av Hammer erhållna värdet 86,1 cm.

[1]) Hammer har visserligen utsträckt dessa försök till vågor av något kortare längd ($\lambda \geq 130$ cm), men att fortplantningshastigheten skulle vara beroende av våglängden är a priori tämligen uteslutet och förutsättes icke heller av Maxwell's teori såsom möjligt.

[2]) C. Gutton, Comptes rendus, **128**, p. 1508; 1899.

utan svårighet uppnås. De båda vågsystemen behövde då lika tider för att fortplantas från oscillatorn till kohärern. Genom minskning av det vägstycke, som det ena vågsystemet tillryggalade genom luften, och ersättning av detsamma med en lika längd av koppartrådar, kunde man undersöka, om de båda vågsystemen fortfarande samtidigt anlände till kohärern eller om den andra trådledningen, som hittills varit oförändrad, för sådant ändamål måste förlängas eller förkortas. Då det ursprungligen 5,4 meter långa avståndet mellan de paraboliska speglarnas brännlinjer förkortades med 4 m och ersattes med en lika lång rätlinig trådledning, upphävde de båda vågsystemens verkningar på kohärern fortfarande varandra, vilket enligt Gutton bevisade, att »lika långa vägar i luften och längs en linje av två parallella trådar genomlöpas på samma tid.» Emedan längden av den andra till kohärern ledande trådlinjen i vartdera fallet kunde bestämmas på åtminstone 2 cm när, slöt Gutton, att likheten mellan trådvågornas och luftvågornas fortplantningshastigheter genom dessa försök verifierats med en noggrannhet av åtminstone ½ % [1]). I en senare publikation av år 1912 (se nedan sid. 14) hänvisar även Gutton till samma försök och säger då, att han genom dem konstaterat, att de elektriska vågornas hastigheter i luft och längs koppartrådar av 1 mm:s tjocklek skilja sig från varandra mindre än ½ % [2]). Gutton synes sålunda fortfarande vidhålla den av honom ursprurgligen gjorda uppskattningen av de ifrågavarande försökens noggrannhet. Särskilda invändningar kunna dock, synes det mig, göras mot hans försöksmetod. Man kan sålunda fråga sig, om t. ex. icke den i närheten av kohärern befintliga brygga, som var inkopplad på det ställe, där de båda (med varandra här

---

[1]) »Dans les deux expériences, la longuer de la ligne efP par laquelle les ondes arrivent à la fois au pont était déterminée à moins de 2 cm près; la longeur parcourue d'abord dans l'air, puis le long des fils étant de 4 m, l'égalité des vitesses de propagation est vérifié à moins de $^1/_{200}$ près».

[2]) »Elles m'ont permis de constater que les vitesses des ondes électriques dans l'air et le long de fils de cuivre de 1 mm différaient de moins de $^1/_{200}$.»

förenade) trådledningarna möttes, delade hela trådledningen i tvenne delar, som, beroende på deras inbördes längdförhållande, stodo i resonans med varandra eller ej (sannolikt hade man, synes det, att göra med ett system av stående vågor, vilka allt efter bryggans läge voro mer eller mindre skarpt utbildade). Att den på kohärern utövade verkan kunnat vara beroende härav synes Gutton icke hava beaktat. Medan vid det längre avståndet mellan de paraboliska speglarna oscillatorns *direkta* verkan på den avlägsnare trådledningen kunde försummas, var detta sannolikt icke mera fallet vid det kortare avståndet, och emedan oscillatorspegelns brännvidd, såsom av de av Gutton anförda data tydligt framgår, icke ens närmelsevis överensstämde med en fjärdedel av våglängden, förefanns en betydande fasolikhet mellan de direkta och de från nämnda spegel reflekterade vågorna, vilken omständighet kan hava påverkat de vid försöket gjorda observationerna. För att de på flere ställen böjda koppartrådarna skulle kunna hela vägen förlöpa parallellt med varandra, måste de sannolikt på rätt många ställen uppbäras av stativ och här vara fästa vid dielektriska kroppar, vilka åter helt säkert i märkbar grad förändrade (minskade) vågornas fortplantningshastighet i dessa delar av trådarna (se närmare härom på sid. 25). Huruvida man vid inkopplingen av den nya 4 m långa parallelltrådledningen även införde några nya stativ eller stöd säges icke. På grund av alla dessa av Gutton själv icke alls berörda omständigheter jämte några andra, som här må förbigås, synes mig den ifrågavarande undersökningen icke alldeles oantastbar och den av Gutton angivna noggrannheten av resultaten i varje fall alltför stor. Någon hänvisning till densamma (utom den av förf. själv gjorda) har jag icke heller påträffat i den litteratur, som varit mig tillgänglig.

6. Vi skola ännu i denna översikt i korthet betrakta de resultat, till vilka man kommit genom *absoluta*, d. v. s. av varandra oberoende bestämningar av den elektriska kraftens fortplantningshastighet i luft och längs metalltrådar.

Förutom våglängden λ måste man vid dylika bestämningar — såvida man icke helt och hållet undviker mätning

av våglängden — även känna svängningstiden T, varvid kvoten λ/T angiver fortplantningshastigheten c.

På grundvalen av den Thomson'ska formeln $T = \frac{2\pi}{c_0}\sqrt{CL}$, i vilken L betecknar oscillatorns självinduktion, C dess kapacitet och c_0 förhållandet mellan den elektromagnetiska och den elektrostatiska enheten för strömstyrkan eller den därmed lika stora ljushastigheten $3 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$ [1]), beräknade Hertz halva perioden ($\frac{1}{2}T$) för de av honom vid ett tillfälle undersökta svängningarna till $1{,}4 \times 10^{-8}$ sek. Den motsvarande halva våglängden längs en metalltråd var enligt hans försök $= 2{,}8$ m. För fortplantningshastigheten längs trådar erhöll han sålunda värdet $2{,}0 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$. Poincaré visade dock kort därpå, att Hertz begått ett misstag vid beräkningen av kapaciteten (C) och att det av Hertz erhållna värdet på T måste multipliceras med $\sqrt{2}$, varigenom man får $c = 2{,}8 \times 10^{10} \frac{cm}{sek.}$ Avvikelsen från ljusets hastighet är icke större, än att den mer än väl kan tillskrivas den osäkerhet, som vidlådde bestämningen av såväl λ (se sid. 3) som T [2]).

Genom införande av en kondensator av bekant kapacitet vid de förut fria trådändorna hos ett Lechers system (se sid. 3) samt anbringande av s. k. bryggor på sådana ställen av de parallella trådarna, att härigenom alstras en maximal ljuseffekt i ett invid trådändorna anbragt vakuumrör, erhåller man ett system, för vilket T kan beräknas ganska noggrant och som tillåter att direkt av bryggornas läge (således utan användning av resonator) bestämma λ. På detta sätt sökte Lecher (l. c.) bestämma trådvågornas

---

[1]) Såväl ljusets hastighet (i tomrummet) som förhållandet mellan de nämnda enheterna avviker från värdet 3×10^{10} cm/sek. sannolikt icke mera än en pro mille (jmf. A. Schuster, Theoretische Optik, p. 45 och 258; 1907).

[2]) För beräkning av T har man endast att tillgå de för stationära förhållanden gällande värdena på L och C, varigenom värdet på T blir i viss mån osäkert (jmf. W. Wien, Elektromagnetische Lichttheorie, Encyklopädie d. math. Wissensch. V, 22, p. 189; 1909). Ehuru den resonator, varmed Hertz uppmätte våglängden, stod i resonans med oscillatorn, följer härav dock icke, att dessa båda instrument skulle varit fullkomligt isokrona.

fortplantningshastighet, ehuru det senare visade sig, att hans beräkning av T var felaktig. Med användning av Lecher's observationsdata och en riktig formel för T erhåller man $c=3{,}3\times10^{10}\frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$[1]). Om man i stället för att beräkna kondensatorns kapacitet, vilket här varit fallet, bestämmer den experimentellt, kan man, såsom Cohn och Heerwagen[2]) påvisat, uppnå en ännu bättre överensstämmelse med ljusets hastighet.

Med användning av den efter honom benämnda ringformiga oscillatorn (med magnetisk koppling) och uppmätning av trådvågornas längd medelst resonatorer, vilkas kapacitet kunde bestämmas experimentellt (självinduktionen måste dock beräknas), utförde Blondlot[3]) år 1891 en mycket omsorgsfull mätning av trådvågornas hastighet. Efter korrigering av ett fel, som Blondlot först begick vid beräkningen av resonatorernas självinduktion, uttryckes resultatet genom tolv tal inom gränserna $2{,}955\times10^{10}$ och $3{,}068\times10^{10}\frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$[4]). Medelvärdet av alla dessa tal är $\mathit{3{,}038}\times\mathit{10^{10}}\frac{cm}{sek.}$.

År 1893 utförde Blondlot[5]) med undvikande av alla teoretiska beräkningar en ny mätning av fortplantningshastigheten längs metalltrådar. Han begagnade sig därvid av tvenne olika långa av telefonstolpar uppburna ledningar av koppartråd. De av en leydenerflaska alstrade oscillationernas avsändning och ankomst fixerades medelst

---

1) Se P. Drude, Physik des Aethers, a. 458: 1894.

2) E. Cohn och F. Heerwagen, Wied. Ann. **43**, p. 43; 1891. Något värde på c ha de visserligen icke uträknat utan, utgående från antagandet att c vore $=c_0$, indirekt prövat detta antagandes riktighet.

3) R. Blondlot, Comptes rendus, **113**, p. 628; 1891.

4) Jmf. L. Décombe, La célérité des ébranlements de l'éther, p. 72: 1900. — I en av Blondlot och Gutton utgiven publikation »Die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen», som dock varit mig tillgänglig endast i form av ett i Physik. Zeitschrift 1. p. 504; 1900 ingånget referat, framhålles, att de av Hertz och Lecher utförda mätningarna av trådvågornas fortplantningshastighet på grund av för stor onoggrannhet jämte fel vid beräkningarna icke kunna anses hava något annat än ett historiskt intresse, varemot det av Blondlot erhållna värdet på c betecknas såsom det första tillförlitliga.

5) R. Blondlot, Comptes rendus, **117**, p. 543; 1893.

var sin gnista, som fotograferades med tillhjälp av en med en bekant hastighet roterande spegel. Man kunde sålunda bestämma den tid, som den elektriska kraften behövde för att fortplanta sig längs hela linjen. De första försöken, vid vilka linjen var omkring 1 km lång, gåvo i medeltal en hastighet av $2{,}964 \times 10^{10} \frac{cm}{sek.}$; de senare, som utfördes med en 1,800 m lång ledning, gåvo medelvärdet $2{,}980 \times 10^{10} \frac{cm}{sek.}$.

Med användning av en icke fullt 60 m lång parallelltrådledning frambragte sedermera Trowbridge och Duane[1]) trådvågor av c:a 57 m:s längd, vilkas period (T) var så pass stor, att den kunde direkt mätas genom fotografering av primärgnistorna med tillhjälp av en hastigt roterande spegel. De erhöllo $c = 3{,}003 \times 10^{10} \frac{cm}{sek.}$ såsom medeltal av 7 värden, varierande mellan $2{,}923 \times 10^{10}$ och $3{,}036 \times 10^{10} \frac{cm}{sek.}$. Enligt samma princip men med en förbättrad anordning för bestämning av T utförde Saunders[2]) kort därpå en ny mätning, som gav till resultat medelvärdet $c = 2{,}982 \times 10^{10} \frac{cm}{sek.}$ (de enskilda värdena varierade mellan $2{,}934 \times 10^{10}$ och $2{,}999 \times 10^{10} \frac{cm}{sek.}$).

Det har slutligen för kort tid sedan lyckats Gutton[3]) att direkt jämföra de elektriska trådvågornas hastighet med de från en gniststräcka utgående ljusstrålarnas hastighet. Enligt dessa försök skulle trådvågornas fortplantningshastighet vara något litet mindre än ljusets, varvid denna skillnad växer, ifall våglängden ökas eller om trådarnas diameter eller deras specifika ledningsförmåga minskas. De av Gutton med 270 och 90 cm långa vågor och med trådar av tjockleken 0,5, 1,0 och 1,5 mm observerade differenserna ligga mellan gränserna $^1/_{152}$ och $^1/_{433}$ av de ifrågavarande hastigheterna. På teoretisk väg hade man redan tidigare påvisat[4]), att de elektriska trådvågornas hastighet i själva verket icke kan vara exakt lika med ljusets, utan

[1]) J. Trowbridge och W. Duane, Phil. Mag. **40**, p. 211; 1895.

[2]) Clarence A. Saunders, Physical Rewiew, **20**, p. 81; 1896.

[3]) C. Gutton, Journ. d. Phys. (5) **2**, p. 41; 1912.

[4]) M. Sommerfeld, Wied. Ann. **68**, p. 233; 1890: G. Mie, Ann. d. Phys. **2**, p. 201; 1900.

att en avvikelse av alldeles samma art som den av Gutton funna måste förefinnas. Kvantitativt överensstämma Guttons resultat dock icke ens närmelsevis med de av teorin fordrade ytterst minimala differenser av storleksordningen $^1/_{10\,000}$, vilka man med de hjälpmedel, som för närvarande stå till buds, knappast skulle förmå experimentellt fastställa. Denna avvikelse kan dock möjligen, enligt vad Gutton förmodar, förklaras genom en inverkan av dåligt ledande ytskikt (en etsning av koppartrådarnas förut blanka yta medförde en märkbar minskning av trådvågornas fortplantningshastighet). Då nu den hastighet, varmed de Hertz'ska vågorna (av vanligen förekommande längd) fortplanta sig längs metalltrådar (med blanka ytor) av någon millimeters tjocklek enligt Guttons försök i alla händelser icke kan skilja sig från ljusets hastighet mera än omkring $^1/_2$ procent, är det icke tänkbart, att de inom försöksfelens gränser fallande differenser av 1—4 ‰, som man i vissa fall funnit mellan fortplantningshastigheten i luft och den längs metalltrådar, vore betingade därav, att denna sistnämnda hastighet icke är exakt lika med ljusets.

7. Det återstår ännu att se, i vad mån de elektromagnetiska *luftvågornas* hastighet på direkt väg bestämts eller kan bestämmas av föreliggande observationer.

Att Hertz erhöll ett oriktigt (för stort) värde på våglängden i luft för de svängningar, vilkas period han beräknade, har redan tidigare (sid. 4) framhållits. Vid ett av Sarasin's och de la Rive's försök, då vågdetektorn stod i resonans med oscillatorn, var våglängden i luft $=6{,}0$ m (jmf. tabellen på sid. 6). Oscillatorn bestod därvid av tvenne metallklot, förenade med varandra medelst en ledningstråd, i vars mitt den primära gniststräckan befann sig. En dylik oscillators period (T) kan beräknas [1]) enligt formeln

$$T = \frac{2\pi}{c_0} \sqrt{l r \operatorname{lognat} \frac{l}{\varrho}},$$

[1]) Se P. Drude, Physik des Aethers, p. 397; 1894. Någon dylik beräkning av T eller därpå grundad bestämning av luftvågornas fortplantningshastighet har dock icke utförts av Sarasin och de la Rive.

där r betecknar klotens radie, l sammanbindningstrådens längd och ϱ dess radie samt c_0, såsom förut, är $=3\times10^{10}\frac{\text{cm}}{\text{sek}}$. Hos den nyssnämnda oscillatorn var $l=90$ cm, $r=15$ cm och $\varrho=0{,}25$ cm, vilket giver

$$T=1{,}87\times10^{-8}\text{ sek. och således } c=\lambda/T=3{,}21\times10^{10}\frac{\text{cm}}{\text{sek}}.$$

Avvikelsen från c_0 kan tillskrivas försöksfelen vid bestämningen av λ (jämf. sid. 6, not 3) ävensom den omständigheten, att vid beräkningen av T gniststräckans inverkan icke beaktats[1]) (den nyss anförda formeln för T äger för övrigt endast approximativ giltighet).

Ett betydligt noggrannare värde på luftvågornas fortplantningshastighet erhåller man med användning av några av mig i ett tidigare arbete[2]) gjorda observationer. I detta arbete påvisade jag, att om man enligt en i detsamma närmare angiven metod stämmer en de primära vågornas inverkan undandragen stavformig »termoresonator» till maximal resonans med en stavformig av elektriska vågor träffad sekundär oscillator, de i dessa båda ledare alstrade svängningarna äro med stor noggrannhet isokrona[3]). Genom försök med stående luftvågor, alstrade av en med mätningsresonatorn i resonans stående oscillator, kan man sedan utan svårighet bestämma den våglängd i luft, som motsvarar mätningsresonatorns och således även den därmed isokrona sekundärledarens egensvängningar. Genom dylika försök fann jag för egenperioden hos en av en rätlinig koppartråd

---

[1]) Enligt formeln för T åstadkommer en minskning av ϱ en ökning av T, varför även gniststräckan i primärledarens mitt torde hava medfört, att det verkliga värdet på T var något större än det ovan beräknade. Genom inkoppling av en liten tråd i en sekundärledares mitt har jag i själva verket kunnat fastställa en märkbar därigenom alstrad ökning av svängningsperioden.

[2]) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. **40**, p. 1019; 1913.

[3]) På grund av de på antytt sätt erhållna resonanskurvornas symmetriska form kan man, såsom genom andra direkta försök bekräftats, i detta fall helt och hållet bortse från den maximala resonansens avvikelse från isokronismen, vilken avvikelse för övrigt vid mätning av den sekundära strömeffekten städse är mindre än vid mätning av spänningseffekten eller av maximalamplituden (jmf. J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie, p. 591 ff.; 1905).

bestående sekundärledare ett värde, som städse var något litet större än det enligt Maxwell's teori beräknade värdet, vilken avvikelse sannolikt berodde på att koppartrådens ändors kapacitet icke kunde försummas. För undvikande av detta fel gjorde jag sedan bruk av en sekundärledare, som bestod av två medelst en rätlinig koppartråd förenade mässingsklot av radien 10,8 mm och vars period på grund av frånvaron av gniststräcka kunde på ett tillförlitligare sätt beräknas med tillhjälp av den på sid. 15 anförda formeln, än vad fallet var med den av Sarasin och de la Rive använda Hertz'ska oscillatorns period. Genom variation av sammanbindningstrådens längd stämdes denna sekundärledare till resonans med en rätlinig termoresonator, vilken befann sig i resonans med den primära oscillatorn. Den 1,2 mm tjocka sammanbindningstråden hade då en längd av 10,0 cm. Genom förändring av mätningsresonatorns egenperiod stämdes därefter denna ånyo till maximal resonans med den sålunda erhållna dipolformiga sekundärledaren. Den motsvarande medelst stående vågor bestämda egenvåglängden (λ) i luft var med ett sannolikt fel, som knappast torde överstigit $\frac{1}{2}$ ‰, $=47{,}2$ *cm*. För egenperioden (T) erhåller man då enligt den nyssnämnda formeln värdet $0{,}156 \times 10^{-8}$ *sek*. Vi få följaktligen fortplantningshastigheten i luft

$$c = \frac{\lambda}{T} = \frac{47{,}2}{0{,}156 \times 10^{-8}} = 3{,}026 \times 10^{-10}\ cm,$$

vilket värde, såsom vi finna, vida bättre överensstämmer med c_0 $\left(=3 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}\right)$ än det, som vi nyss beräknade av Sarasin's och de la Rive's försök. Den icke fullt 1 ‰ stora avvikelse, som ännu förefinnes och som icke är större än den, som Blondlots värden på trådvågornas fortplantningshastighet förete (jmf. ovan sid. 13 och 14), kan sannolikt tillskrivas — förutom det nyssnämnda ringa felet hos våglängdsbestämningarna — den omständigheten, att den för beräkning av T använda formeln icke kan göra anspråk på fullkomlig exakthet.

Vid bestämning av de elektriska luftvågornas fortplantningshastighet vore det av intresse, att, i likhet med vad fallet var vid försöken med trådvågor, på rent experimentell väg bestämma icke blott λ utan även T. De oscillationer, vilkas period det varit möjligt att mäta genom fotografering av primärgnistor, hava emellertid en så stor våglängd (över 50 m), att det är otänkbart, att genom försök med motsvarande luftvågor med någon grad av noggrannhet bestämma denna våglängd. Mac Lean[1]) gick därför så tillväga, att sedan han genom resonansförsök och medelst stående vågor i luft funnit en av honom använd oscillators våglängd $= 591{,}5$ cm, bestämde han på fotografisk väg en alldeles likadan, men till sina dimensioner betydligt större oscillators svängningstid. Af förhållandet mellan de båda oscillatorernas motsvarande dimensioner beräknade han sedan den mindre oscillatorns svängningstid, för vilken han på detta sätt erhöll värdet $1{,}976 \times 10^{8}$ sek. Fortplantningshastigheten i luft fann han sålunda $= \frac{591{,}5}{1{,}976} \times 10^{10} = 2{,}991 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$. Emedan de på varandra följande bukarna och noderna hos de av Mac Lean undersökta stående vågorna voro ekvidistanta på t. o. m. 0,5 mm när, kunde man vara böjd för att tillmäta den ifrågavarande våglängdsbestämningen en mycket stor noggrannhet. Sjöström (l. c.), som närmare granskat de av Mac Lean utförda mätningarna, finner dock, att det ovan angivna värdet på våglängden sannolikt var c:a 3 % för stort (att störingar i själva verket förefunnos framgår bl. a. därav, att den nollte noden icke låg i spegelytan själv utan ett stycke bakom densamma, av en osymmetri hos bukarna m. m.). Att Mac Lean det oaktat erhöll ett med ljusets hastighet synnerligen väl överensstämmande värde på c kan enligt Sjöström endast bero därpå, att värdet på svängningstiden var i motsatt riktning några procent falskt, vilket han även finner förklarligt såväl på grund av försöksfelen vid de fotografiska mätningarna som på grund av svårigheten att vid övergången från den

---

[1]) Mac Lean, Phil. Mag. 48, p. 115; 1899.

större oscillatorn till den mindre på ett fullt tillförlitligt sätt beräkna förändringen av självinduktionen. Det av Mac Lean erhållna värdet på *c* synes sålunda knappast kunna göra anspråk på någon större noggrannhet än det av Sarasin's och de la Rive's försök ovan beräknade värdet. Att Mac Lean enligt den av honom tillämpade delvis experimentella metoden för bestämning av *T* dock kunnat erhålla ett, om också icke exakt, så likväl närmelsevis riktigt värde på nämnda kvantitet, tillförsäkrar självfallet hans undersökning dess speciella värde.

8. Av denna översikt, vilken ännu bör kompletteras med omnämnande av det av Ebert [1]) experimentellt fastställda sakförhållandet, att de elektriska vågornas *intensitet* icke inverkar på deras fortplantningshastighet, framgår att, såsom även Sjöström (l. c.) anmärkt, intet av de hittills utförda försöken med nödvändighet talar emot den av Maxwell's teori fordrade överensstämmelsen mellan de elektromagnetiska vågornas fortplantningshastighet i luft (tomrummet) och ljusets hastighet (resp. trådvågornas hastighet), i det att samtliga observerade differenser äro mindre än försöksfelen. Om vi bortse från den av Gutton angivna maximala avvikelsen av endast c:a $^1/_2$ $^0/_0$, gentemot vilken uppgift särskilda tvivel ovan (sid. 10 o. 11) blivit uttalade, ävensom från det på grund av mina tidigare försök nyss beräknade värdet på *c*, vars noggrannhet till följd av den vid beräkningen använda formelns approximativa karaktär icke kunnat exakt bestämmas, är dock den ernådda noggrannheten av nyssnämnda överensstämmelse icke större, än att den lämnar rum för avvikelser av ända till c:a 3 $^0/_0$. Emedan särskilt de försök, vid vilka luftvågornas fortplantningshastighet jämförts med trådvågornas genom mätning av våglängderna, överensstämmande givit till resultat avvikelser, gående i en och samma riktning och väsentligt större än de, som kunna anses bero pa en skillnad mellan ljusets och trådvågornas hastigheter, har det synts mig av vikt

---

[1]) H. Ebert, Verh. Deutscher Naturf. u. Aertzte, Lübeck 1895, p. 51. — Beiblätter zu Wied. Ann. **20**, p. 563; 1896.

att genom några nya försök söka uppnå en större noggrannhet vid mätning av trådvågornas och luftvågornas längd än den vid tidigare försök uppnådda [1]). För gången och resultaten av dessa försök, vilka slutfördes under sistlidna april månad, skall redogöras i det följande.

II. Försök.

1. Emedan, såsom tidigare nämnts, de störingar, som tillföljd av främmande reflexioner eller genom böjningsfenomen uppträda vid försök med stående elektriska vågor i luft, minskas med våglängden, bör man för att såvitt möjligt eliminera dessa störingar göra bruk av en så liten våglängd, som den använda mätningsmetoden utan väsentlig inskränkning av noggrannheten tillåter. En mätningsmetod, som i avseende å känslighet och noggrannhet uppfyller t. o. m. ganska långt gående fordringar, är den av mig såväl nu som i alla mina senare arbeten över elektriska vågor tillämpade metoden, bestående i ett samtidigt avläsande av tvenne med var sin »termoresonator» förenade ytterst känsliga galvanometrar. Vid de försök, varom i det följande är fråga, hade oscillatorn — densamma, varav jag tidigare ofta gjort bruk [2]) — ävensom de med densamma isokrona resonatorerna en egenvåglängd av (i det närmaste) 2×13 cm. Jämte det denna våglängd kunde uppmätas ganska noggrannt, var den tillräckligt liten, för att man

[1]) I fall de elektriska vågornas hastighet i luft vore, såsom av de nämnda försöken synes möjligt (om också icke sannolikt), c:a 3 % större än ljusets hastighet, skulle detta innebära (jmf. det på sid. 6 citerade stället i Drude's Physik d. Aethers), att den av von Helmholtz' teori supponerade oförmedlade elektriska kraften vore c:a $^1/_{16}$ eller 6 % av den genom det mellanliggande mediets förmedling fortplantade. Att någon dylik oförmedlad elektrisk kraft i verklighet icke existerar, tvivlar naturligtvis ingen mera på, men, såsom vi sett, lämnar det enda existerande beviset för denna övertygelses riktighet (överensstämmelsen mellan de båda nyssnämnda hastigheterna) i avseende å noggrannhet ännu mycket övrigt att önska.

[2]) K. F. Lindman, Finska Vet.-Soc:s Öfversigt, **51**, 1908—1909, A, N:o 5.

vid lämplig uppställning av de till försöket hörande apparaterna och vid användning av en spegel av måttliga dimensioner skulle kunna bortse från de tidigare nämnda störingarna.

För att vid försöken med luftvågorna erhålla ett möjligast parallellt och tillräckligt intensivt strålknippe var oscillatorn försedd med sin av en cylindrisk-parabolisk spegel bestående »strålkastare» (fokaldistansen $= \frac{1}{4}\lambda$), vilken,

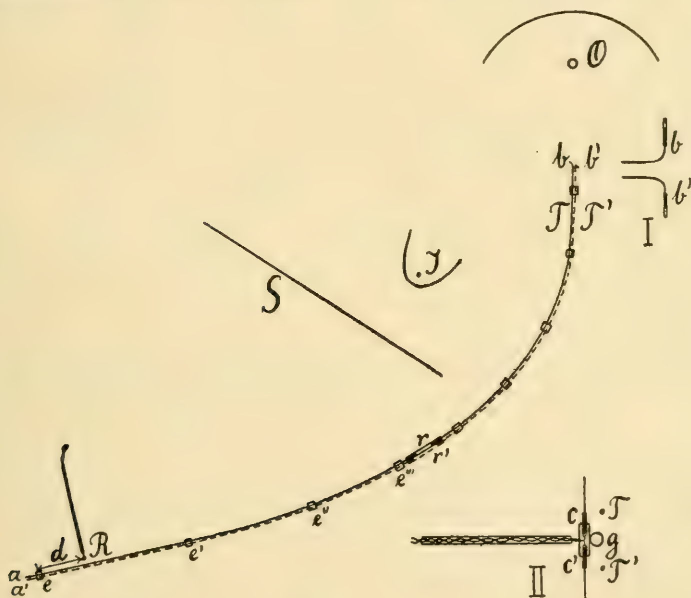


Fig. 1.

för att försöken med luftvågor och trådvågor skulle kunna utföras under möjligast lika förhållanden, bibehölls även vid försöken med de sistnämnda vågorna. Anordningen vid dessa försök, som utfördes först, var den i fig. 1 antydda. Två c:a 240 cm långa och 1,25 mm tjocka koppartrådar T och T' (med blank yta) voro förda parallellt med varandra på ett inbördes avstånd av 3,3 cm och voro för detta ändamål trädda genom de efter trådarnas tjocklek anpassade hålen i ändorna av ett antal klena parallellepipedformiga ebonitstavar (höjd 4,3 cm, tvärsektion $0{,}7 \times 0{,}7$ cm²) e, e', e'', ..., av vilka så många, som för trådarnas horisontella

förlopp befanns nödigt, medelst lack voro fästade vid trästativ. De närmast oscillatorn *O* befintliga såsom mottagningsantenner tjänande ändorna *b*, *b'* av koppartrådarna voro till en längd av några cm böjda, den ena vertikalt uppåt och den andra nedåt, varvid för undvikande av skarpa böjningar övergångsställena voro bågformiga (se fig. 1, I). Medelst förskjutbara i ena ändan slutna rör av tunn kopparplåt kunde antennernas längd varieras, ehuru efter några med en brygga utförda förförsök en längd av c:a 4 cm, räknad från det böjda ställets mittpunkt, bibehölls såsom den lämpligaste. I närheten av staven *e'''* voro båda trådändorna avskurna och ändorna införda i tvenne 10 cm långa rör av tunn kopparplåt, vilken anordning gjorde det möjligt att utan rubbning av trådändorna *a*, *a'* och *b*, *b'* samt stöden *e* och *e'* något variera trådarnas längd. Avståndet mellan stöden *e* och *e'* var =38 cm och avståndet mellan *e* och trådarnas fria ändor *a*, *a'* = 2 cm.

Vid undersökning av de stående trådvågorna försköts mätningsresonatorn *R* vid sidan av koppartrådarna mellan *e* och *e'* så, att det ebonithölje, som omgav resonatorns mellersta del, förblev i kontakt med en vid *e* och *e'* mellan koppartrådarna fäst glasstav *g* (se fig. 1, II). Genom denna anordning vanns, att *R* hela tiden med säkerhet förblev på lika avstånd (angående storleken av detta, se nedan) från trådarna *T* och *T'*. Det mässingsrör, som i närheten av *R* omgav de med *R* förenade galvanometertrådarna, var i likhet med den lineära resonatorn själv städse orienterat vinkelrätt mot trådarna *T* och *T'*. Läget av *R* bestämdes i varje särskilt fall genom en med måttstock utförd mätning av avståndet *d* mellan en villkorlig fast nollpunkt (en skarp kant av en vid *e* fäst klen trälist) och den övre av de båda till resonatorn hörande metallhylsorna (*c*, *c'*), vid vilken avståndsmätning även tiondedelsmillimeter bestämdes, ehuru *R* genom förskjutning vanligen inställdes så, att endast hela millimeter behövde antecknas (den grafiska framställningen underlättades härigenom). För att den av trådvågorna på *R* utövade verkan icke skulle störas av någon direkt inverkan av de från oscillatorn *O* utgående

primära luftvågorna, var parallellträdledningen böjd åt ena sidan på det sätt, som i fig. 1 antydes, varjämte en större metallskärm *S* var placerad mellan *O* och mätningsresonatorn *R*. Mellan *S* och *O* befann sig den med den andra galvanometeten förenade standardindikatorn *I* (en rätlinig termoresonator).

Förutom genom en mycket lös koppling mellan oscillatorn och trådsystemet (ett relativt stort avstånd mellan *O* och antennerna *b*, *b′*, varom närmare nedan) skiljer sig denna anordning från de för undersökning av trådvågor vanligen använda anordningarna däri, att några de parallella trådarna förbindande bryggor icke förekomma. Genom försök med en på lämpligt ställe i närheten av antennerna *b*, *b′* anbragt brygga hade jag visserligen konstaterat, att man på denna väg kunde erhålla ganska skarpt markerade och tillika intensiva stående trådvågor, men emedan dessas längd visade sig bero icke blott av resonatorn utan i någon mån även av de parallella trådarnas längd och jag i intet fall kunde vara övertygad om att trådsystemets egensvängningar skulle varit fullständigt isokrona med resonatorns (även vid maximal resonans behövde ju detta icke exakt vara fallet), övergav jag denna anordning. I frånvaro av brygga är däremot, såsom särskilda nedan beskrivna försök utvisade, trådsystemets egensvängningsperiod så pass litet utpräglad, att man vid användning av en resonator med tillräckligt skarpt markerad egenperiod redan vid approximativ resonans kan anse den med resonatorn uppmätta våglängden för identisk med den mot resonatorns egensvängningar svarande våglängden.

2. Vid de första försöken bestodo de i mätningsresonatorns hylsor *c* och *c′* (fig. 1, I) införda tillsatserna av rätliniga 1,2 mm tjocka koppartrådar, varvid resonatorns hela längd vid resonans med *O* var 12,0 cm, motsvarande enligt tidigare med elektriska luftvågor utförda försök en halv egenväglängd $\lambda/_2 = 13{,}0$ cm. Avståndet mellan *O* och antennerna *b*, *b′* var till att börja med $=9$ cm. Genom förskjutning av *R* mellan *c* och *c′* på ett avstånd av 9 mm mellan resonatorns mittellinje och de parallella trådarna *T* och *T′*

och mätning av den i R alstrade strömeffekten erhöll jag en interferenskurva, vars ekvidistanta och tämligen symmetriskt utbildade minima gåvo för trådvågornas halva längd värdet 13,1 cm. Redan detta försök gav sålunda till resultat en nästan över förväntan god överensstämmelse mellan trådvågornas och de motsvarande luftvågornas längd. Interferenskurvans maxima voro dock icke fullt symmetriska utan utvisade genom på dessa ställen förekommande oregelbundenheter tydliga spår av en för nära koppling mellan oscillatorn och trådsystemet. Efter ökning av avståndet mellan O och b, b' från 9 cm till 20 cm försvann denna verkan helt och hållet, varför vid alla följande försök detta avstånd bibehölls = 20 cm. Någon märkbar inverkan på avståndet mellan de stående vågornas minimipunkter hade ökningen av det nämnda avståndet dock icke. En genom förskjutning av de inom rören r, r' befintliga trådändorna åstadkommen ökning av de parallella trådarnas längd med 8 cm medförde icke heller någon märkbar förändring av den uppmätta våglängden. En förlängning av antennerna (b och b') med ungefär 8 cm åstadkom däremot en några mm stor ökning av halva våglängden. Antennernas längd utövade tydligen ett visst inflytande på de hos trådsystemet objektivt förekommande stående vågorna, varvid, i fall mätningsresonatorn icke var åtminstone närmelsevis isokron med dessa trådvågor, den med samma resonator uppmätta våglängden till någon del berodde även av trådsystemets egensvängningar. Det gällde sålunda, att så vitt möjligt stämma trådsystemet till resonans med den med oscillatorn isokrona resonatorn.

Avståndet mellan de fria trådändorna a, a', vilka sammanföllo med en svängningsbuk, och den närmaste noden var =5,3 cm och således c:a 12 mm kortare än $\lambda/4$. För att utröna huru stor del av denna förkortning var att tillskriva den dielektriska ebonitstaven e och huru stor del trådarnas ändkapacitet, drogos trådarna ett så långt stycke genom de båda ebonitstavarna e och e', ett avståndet mellan deras fria ändor (a, a') och e blev =c:a 10 cm. Vid förnyad bestämning av den första noden visade det sig, att den nu förskju-

tits 6 mm i riktning från trådändorna, vilken förskjutning sålunda angav storleken av den av ebonitstaven i det förra fallet alstrade förkortningen av avståndet mellan trådändorna och den då observerade första noden. Det längs trådledningen uppmätta avståndet mellan denna nod (i dess först observerade läge) och den närmast antennerna *b*, *b'* belägna punkt av parallelltrådledningen, där enligt de med en brygga utförda försöken den sista noden befann sig, var, då trådändorna voro möjligast långt inskjutna i rören *r*, *r'*, =230 cm. De åtta ebonitstavar, som mellan de nyssnämnda punkterna uppburo ledningen, förlängde denna i elektriskt avseende skenbart med $8 \times 0{,}6 = 4{,}8$ cm, tillföljd varav det förhöll sig så, som om det nämda avståndet skulle varit c:a 235 cm eller i det närmaste = 18 halva våglängder ($18 \times 13{,}1 = 235{,}8$ cm). Man kunde sålunda antaga, att den använda mätningsresonatorn i detta fall var ganska nära isokron med den hos trådsystemet genom oscillatorns inverkan utbildade övertonen. Efter parallelltrådledningens förlängning med 8 cm voro i själva verket de stående vågorna icke fullt lika väl utbildade som i föregående fall. Att den med resonatorn mätta våglängden i vartdera fallet dock var densamma vittnar om att trådsystemets egensvängningar voro, såsom vi förutsatt, starkare dämpade än resonatorns.

3. För att närmare pröva riktigheten av dessa slutsatser utförde jag några resonansförsök, vid vilka resonatorn, vars längd successivt förändrades, var uppställd på 2 cm:s avstånd från de parallella trådarnas ändor *a*, *a'* så, att den själv var belägen i trådarnas plan. Jag erhöll därvid de i fig. 2 återgivna resonanskurvorna, av vilka kurvan I hänför sig till den kortare trådledningen (trådändorna möjligast långt inskjutna i rören *r*, *r'*) och kurvan II till den längre. Kurvan III i samma figur utgör åter den resonanskurva, som erhölls genom att direkt (medelst de fria luftvågorna) stämma samma resonator till resonans med den med sin paraboliska reflektor försedda resonatorn. Vi finna att kurvorna I:s och III:s maxima äro belägna på samma ställe ($\lambda/2 = 13$ cm), medan kurvan II:s maximum, såsom man även kunde förvänta, är förskjutet ett stycke åt höger

(åt de längre våglängderna till). Att kurvan III för växande värden på $\lambda/2$ sjunker betydligt långsammare från sin högsta punkt, än den stiger före uppnåendet av densamma, har åtminstone till stor del sin orsak däri, att den strålningsenergi, som träffar resonatorn, ökas med dennas dimensioner. Vid upptagandet av kurvorna I och II var det i huvudsak endast resonatorns mellersta del, som påverkades av de från de parallella trådarnas ändor utgående induktionslinjerna, tillföljd varav man icke kan vänta sig, att dessa kurvor till sin form skola överensstämma med kurvan III. Att de

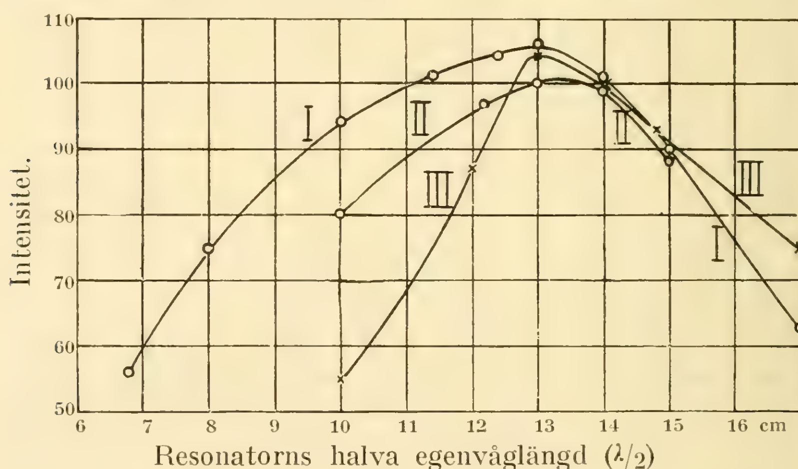


Fig. 2.

förra kurvorna i motsats till den sistnämnda stiga något långsammare än de sedan, efter uppnåendet av sina högsta punkter, åter sjunka, kan möjligen just bero därpå, att en kortare resonator mera i sin helhet påverkades av nämnda kraftlinjer, än vad fallet var med en längre (otänkbart är icke heller, att de parallella trådarnas egensvängningar icke voro fullt rena sinussvängningar). Man finner vidare av kurvorna I och II, då dessa jämföras med kurvan III, att trådvågorna hade en ännu mindre utpräglad egenperiod (starkare dämpning) än de primära luftvågorna, vilket även förklarar, att den ovannämnda förlängningen av parallell-

trådledningen icke medförde någon märkbar förändring av den med den 12,o cm långa resonatorn uppmätta våglängden.

En ökning av antennernas (*b*, *b'*) längd med några cm ökade visserligen i någon mån trådvågornas intensitet, men hade därjämte till följd, att resonanskurvan blev oregelbundnare. En minskning av antennernas ursprungliga längd medförde en mycket stark utbredning av resonanskurvans maximum, särskilt i riktning åt de mindre våglängderna till. Vid alla följande försök bibehölls därför den ursprungliga, på sid. 22 omnämnda antennlängden.

4. Genom försök med stående elektriska luftvågor, alstrade genom reflexion från en större plan metallspegel, hade jag tidigare, såsom på sid. 23 omnämnts, för den 12,o cm långa rätliniga resonatorns halva egenvåglängd i luft erhållit värdet 13,o cm, och då det sannolika felet av denna våglängdsbestämning, såsom jag vid upprepning av densamma fastställde, understeg $^1/_2$ ‰, uppstod frågan, huruvida den differens av 1 mm, som nu bestod mellan de för trådvågornas och luftvågornas halva längd funna värdena, enbart berodde på de vid de båda våglängdsbestämningarna begångna felen eller om den hade en reell orsak. Anmärkningsvärt var i alla fall, att denna differens gick i motsatt riktning mot de av andra funna motsvarande differenserna (jmf. inledningen). Avstånden mellan de djupaste ställena av interferenskurvan äro så lika, att en felbestämning av detta avstånd på 1 mm, motsvarande ett fel av 2 mm för avståndet mellan det första och tredje minimet, knappast är trolig, synnerligast som jag vid upprepade kontrollmätningar alltid kom till samma resultat.

Då det var tänkbart, att mätningsresonatorns självinduktion och möjligen även dess kapacitet i någon mån kunde hava påverkats av parallelltrådledningens närhet, utförde jag ännu några kontrollförsök med förändring av avståndet mellan resonatorn och trådarna. Då detta avstånd minskades från 9 mm till 5 mm, visade det sig i själva verket, att den andra noden försköts i riktning från trådändorna 2 à 3 mm. Vid fördubbling av det ursprungliga avståndet kunde även atminstone en antydan till en dylik, ehuru at

motsatt håll riktad förskjutning iakttagas. Den nyssnämnda differensen av 1 mm mellan värdena på $\lambda/_2$ kunde sålunda förklaras genom en av de närbelägna trådarna alstrad ringa ökning av resonatorns egensvängningsperiod.

5. Interferenskurvornas maxima och minima, vilka (särskilt de av högre ordning) redan vid ett avstånd av 9 mm mellan resonatorn och trådledningen voro relativt breda, blevo vid ökning av detta avstånd ännu bredare. Det var därför av noggrannhetsskäl önskvärt, att medelst en resonator av ännu mer utpräglad egenperiod än den hittills använda upprepa de ovan beskrivna försöken. Jag hade för sådant ändamål möjligen kunnat begagna mig av en ringformigt böjd resonator, men föredrog av praktiska skäl (för att icke utan förändring av de parallella trådarnas inbördes avstånd behöva komma dessa för nära, för underlättande av avståndsbestämningarna m. m.) en av den form, som fig. 3 angiver, d. v. s. en resonator, som skilde sig från den förut använda rätliniga däri, att dess ändor hade formen av spiraler. Tillföljd av den genom spiralformen ökade självinduktionen äro, såsom jag genom försök med stående elektriska luftvågor redan för en längre tid tillbaka särskilda gånger konstaterat, en dylik resonators egensvängningar betydligt mindre dämpade än en därmed isokron rätlinig resonators. Efter att hava prövat ett antal spiraler av olika storlek fann jag slutligen tvenne (sinsemellan lika), vilka med sina rätliniga ändor inskjutna i den förut använda resonatorns hylsor *c* och *c'* gåvo en mätningsresonator, vars egenperiod ganska nära (om ock icke fullständigt) överensstämde med den förras.

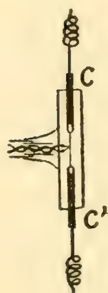


Fig. 3.

Sedan jag genom några förberedande försök med denna resonator övertygat mig om att vid ett avstånd =15 mm mellan resonatorn och parallelltrådledningen denna icke utövade någon märkbar inverkan på resonatorns egenperiod (vid en ökning av detta avstånd med 1 cm kunde ingen som helst förändring i nodernas läge iakttagas) samt vidare därom, att det för nodernas läge var likgiltigt, på


56
52
48
44
40
36
32
28
24
20
16
12
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30 cm
I
II
Kurvan I
Kurvan II
d

Fig. 4.

vilkendera sidan om trådledningen resonatorn befann sig, uppmätte jag under iakttagande av att det nyssnämnda avståndet var =15 mm de stående trådvågornas intensitet och erhöll därvid de i fig. 4 framställda interferenskurvorna (tabell I och II sid. 39 o. 40). Av dessa hänför sig kurvan I till det fall, att trådändorna i rören *r*, *r'* voro möjligast långt inskjutna (resonatorn stod då åtminstone närmelsevis i maximal resonans med trådvågorna [jfm. sid. 25]), varemot kurvan II erhölls med en 7 cm längre trådledning. Att de båda kurvornas höjdskalor äro olika beror på att vid kurvornas upptagande de båda med mätningsresonatorn resp. standardindikatorn förenade galvanometrarna bytt roller. Man finner, att dessa kurvors maxima och minima äro möjligast symmetriskt utbildade, varjämte, såsom man även kunnat vänta sig, någon differens mellan de motsvarande högsta eller lägsta punkternas abscissor knappast är märkbar. För att möjligast noggrannt bestämma en dylik punkts läge kan man genom de närbelägna punkterna draga kordor, parallella med abscissaxeln, varvid den linje, som drages genom dessa kordors mittpunkter skär kurvan i den sökta punkten. Vi skola här först närmare betrakta kurvan I. Den första noden är, såsom jag även genom ytterligare kontrollförsök bekräftade, belägen vid $d = 2{,}4$ cm, det första maximet vid $d = 9{,}0$. Avståndet mellan dessa punkter, 6,6 cm, utgör ett värde för $\lambda/_4$. Avståndet mellan det första maximet och den andra noden ($d = 15{,}5$ cm) ger $\lambda/_4 = 6{,}5$ cm. Går man på samma sätt vidare till det andra maximet ($d = 22{,}1$ cm) och till den tredje noden ($d = 28{,}6$ cm), får man $\lambda/_4 \doteq 6{,}6$ resp. 6,5 cm. Man erhåller härav medelvärdet

$$\lambda/_2 = \frac{13{,}2 + 13{,}0 + 13{,}2 + 13{,}0}{4} = 13{,}10 \text{ cm}$$

med ett av de enskilda värdenas avvikelser härrörande sannolikt fel $= \pm\frac{2}{3}\sqrt{\frac{1+1+1+1}{4\times 3}} = \pm 0{,}4$ mm eller c:a 0,3 %. Om man till grund för våglängdsbestämningen lägger endast nodpunkterna, vilket förfarande ofta med skäl plägar iakt-

tagas [1]), får man även $\lambda/_2 = 13{,}10$ cm, vilket värde i detta fall fullständigt överensstämmer med de enskilda värdena. Det på båda sätten erhållna värdet $\lambda/_2 = 13{,}10$ cm torde därför kunna anses noggrant på 0,2 à 0,3 mm när, vilket fel delvis härrör av de vid längdmätningarna (bestämningen av abscissorna) begångna felen.

Av kurvan II:s samtliga maxima och minima erhåller man på samma sätt som nyss

$$\lambda/_2 = \frac{13{,}4 + 12{,}8 + 13{,}0 + 13{,}1}{4} = 13{,}08 \text{ cm}$$

med ett sannolikt fel $= \frac{2}{3}\sqrt{\frac{3{,}2^2 + 2{,}8^2 + 0{,}8^2 + 0{,}02^2}{4 \times 3}} = 0{,}8$ mm eller c:a 0,6 ‰. Att felet här är dubbelt så stort som i föregående fall kan förklaras därigenom, att enligt vad av tidigare försök framgår (se sid. 25) resonatorns egenperiod vid upptagandet av kurvan II något avvek från perioden hos trådsystemets starkast utbildade egensvängningar. Skillnaden mellan de i de båda fallen erhållna medelvärdena utgör endast 0,2 mm, d. v. s. $< 0{,}2$ ‰, vilket bekräftar, att den med resonatorn uppmätta våglängden i vartdera fallet uteslutande berodde av resonatorns egenperiod. Såsom slutligt resultat av dessa mätningar av trådvågornas längd betrakta vi det värde:

$$\lambda/_2 = (\mathbf{13{,}10 \pm 0{,}02})\ \mathbf{mm},$$

som vi härlett ur den vid maximal resonans upptagna kurvan I, vars noders lägen jag genom upprepade kontrollförsök (genom vilka noggrannheten ökades) ytterligare bekräftade.

6. Utan att på minsta sätt rubba den vid de nyss beskrivna försöken använda resonatorns spiralformiga ändstycken, övergick jag nu till att med samma resonator mäta *våglängden i luft.* Såsom reflexionsskärm använde jag

---

[1]) Även i sådana fall, då de stående vågornas maxima äro mer eller mindre osymmetriskt utbildade, pläga noderna oftast, såsom jag konstaterat, vara tämligen ekvidistanta.

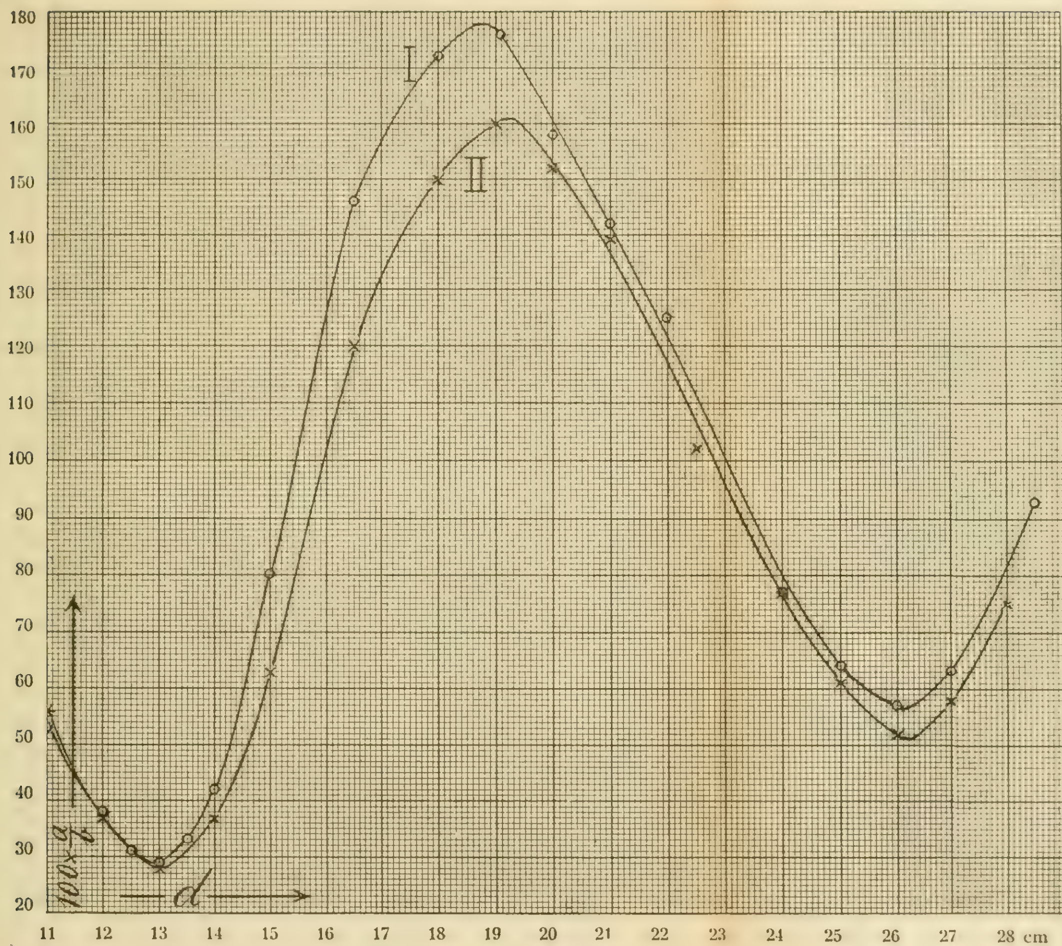
en på ett ritbräde fäst, noggrant plan 71 cm hög och 61 cm bred skiva av koppar, av vilken jag redan i ett tidigare arbete gjort bruk. Såsom jag i ett föregående arbete påvisat [1]), bör, för att vid försök med stående elektriska vågor den elektriska kraften skall hava en nod i själva spegelytan, dennas med den elektriska vektorn parallella dimension vara större än eller åtminstone lika med våglängden. För undvikande av en alltför stark spridning av det reflekterade strålknippet bör man även se till att den mot den förra vinkelräta dimensionen icke är alltför liten. För de c:a 26 cm långa från den vertikalt ställda oscillatorn (*O* i fig. 1, sid. 21) utgående vågorna var den nyssnämnda spegelytans storlek utan tvivel fullt tillräcklig. Sedan parallelltrådledningen (för undvikande av från densamma eventuellt utgående störingar) avlägsnats, uppställdes kopparspegeln framför oscillatorn *O* så, att det infallande parallellstrålknippet träffade spegelns yta vinkelrätt, varvid även tillsågs, att spegelytan bildade sneda vinklar med väggarna av det 3,5 m höga och c:a $5{,}9 \times 5{,}5$ m² vida arbetsrummet samt att alla i detsamma befintliga flyttbara föremål voro möjligast avlägsnade. Oscillatorns, resonatorernas och spegelytans mittpunkter befunno sig i ett och samma horisontella plan på 135 cm:s avstånd från golvytan (ett med linoleum överdraget betonggolv). Det metallrör, genom vilket galvanometertrådarna närmast mätningsresonatorn voro förda, uppbars av ett klent trästativ, som var förskjutbart på ett mindre vid sidan av spegeln stående bord. Metallröret var därvid självfallet orienterat vinkelrätt emot de infallande strålarna, varjämte även galvanometertrådarna ännu pa åtminstone 1 m:s avstånd från röret hade samma ställning. Vid mätning av resonatorns avstånd från spegelytan användes samma måttstock som vid försöken med trådvågor och förfors därvid så, att sedan de båda resonatorhylsorna *c* och *c'* i fig. 3 befunnits på noggrant lika avstånd från spegelns yta, lades till det sålunda bestämda avstandet hylsornas halva yttre radie (= 1,0 mm),

[1]) Jmf. ovan p. 5.

varigenom erhölls resonatorns mittellinjes avstånd från spegeln.

Man kunde möjligen tänka sig, att vid användning av en av en parabolisk spegel bestående strålkastare störingar på grund av flerfaldiga reflexioner mellan de båda speglarna (den plana och den paraboliska) nödvändigt måste göra sig gällande, för vilkas undvikande man i stället för paraboliska speglar borde använda t. ex. petroleumlinser. Vid de många försök, jag tidigare utfört med stående elektriska vågor, hade jag dock erfarit, att inverkan av dessa störingar är mycket ringa eller t. o. m. omärklig, blott man tillser att avståndet mellan oscillatorn och den plana spegeln är tillräckligt stort. Man kan även förstå orsaken härtill, om man betänker, att icke blott oscillatorns utan även mätningsresonatorns svängningar städse äro mer eller mindre starkt dämpade. Då de från den plana spegeln reflekterade primära vågorna — inalles endast några få vågor — för andra gången passerat resonatorn, utför denna i allmänhet ännu därefter några svängningar, förutsatt att den har en svagare dämpning än oscillatorn. Träffas denna resonator ännu en gång av samma vågor, efter det dessa (med stark förändring av vågfrontens form) återkastats från den till oscillatorn hörande reflektorn, uppstår ingen interferensverkan, i fall resonatorns nyssnämnda svängningar då hunnit dö ut. Den enda verkan, dessa mycket försvagade vågor då kunna åstadkomma, är en ringa ökning av den med resonatorn i dess olika lägen uppmätta integraleffekten, visande sig eventuellt i en höjning av hela interferenskurvan. I fall de stående vågorna icke äro fullt regelbundna och man på grund därav misstänker, att en verkan av det tidigare nämnda slaget förefinnes, kan man pröva detta genom att förskjuta spegeln parallellt med sig själv ett stycke $= \lambda/4$, i vilket fall denna verkan, om en sådan verkligen är för handen, visar sig i en något förändrad form av de stående vågorna.

Vid de första försöken var avståndet mellan spegeln och oscillatorn endast c:a $1\,{}^1/_2$ m. Genom mätning av de stående vågornas intensitet vid olika avstånd mellan resonatorn och spegeln erhöll jag då kurvan I i fig. 5. På grund av den



180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28 cm
I
II
d

Fig. 5.

förskjutning emot spegeln, som den med en rätlinig termoresonator uppmätta elektriska kraftens första maximum till följd av en sekundär verkan erfar [1]), hade det intet ändamål att nu bestämma denna del av interferenskurvan. Man finner, att den första noden framför spegeln är belägen på avståndet $12{,}9$ cm ifrån denna och på avståndet $13{,}2$ cm från den andra noden, medan maximet, i stället för att vara beläget mitt emellan de båda noderna på ett avstånd av $19{,}5$ cm från spegeln, är förskjutet c:a 7 mm i riktning mot den sistnämnda. Då det icke kan råda något tvivel därom, att den nollte noden befann sig i spegelytan själv, bör man vid bestämningen av våglängden även taga den andra nodens avstånd från nämnda yta med i räkningen, d. v. s. avståndet $26{,}1$ cm, motsvarande $\lambda/2 = 13{,}05$ cm. Bortse vi från maximet, vilket, såsom ovan nämnts, starkare påverkas av störingar än noderna, få vi sålunda:

$$\lambda/2 = \frac{12{,}9 + 13{,}2 + 13{,}05}{3} = 13{,}08 \text{ cm},$$

vilket värde i det allra närmaste överensstämmer med det för trådvågornas halva längd förut erhållna värdet (se sid. 30). Det sannolika felet är dock här något större, nämligen c:a $0{,}4$ mm eller $0{,}3$ %.

Efter att hava ökat avståndet mellan spegeln och oscillatorn med en fjärdedels våglängd ($6{,}5$ cm) erhöll jag interferenskurvan II i samma figur (5). Denna har, såsom vi se, redan ett regelbundnare förlopp, i det att maximets förskjutning emot spegeln här är betydligt mindre än hos den förra kurvan. För halva våglängden giva kurvan II:s båda minimiställen värdet

$$\lambda/2 = \frac{13{,}0 + 13{,}2 + 13{,}1}{3} = 13{,}10 \text{ cm},$$

vars sannolika fel även är $= 0{,}4$ mm eller $0{,}3$ %.

---

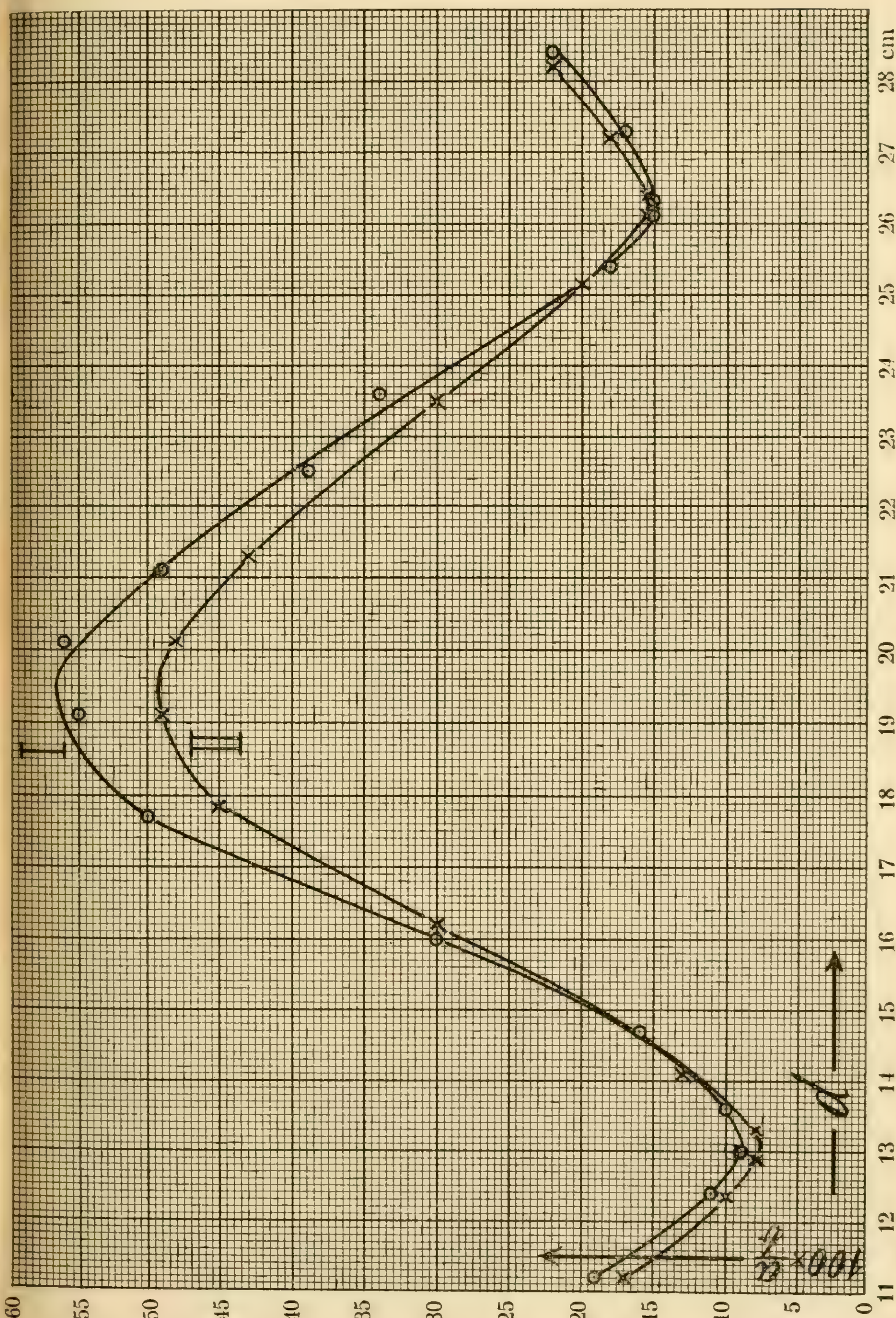
[1]) K. F. Lindman, »Über stationäre elektr. Wellen», akad. avh. Helsingfors, 1901.

Emedan noderna med växande ordningsnummer (från spegeln räknat) förlora i skärpa, har jag lika litet här som vid tidigare våglängdsmätningar upptagit flere än två utom spegeln fallande noder.

Då jag förut med en rätlinig resonator undersökt stående elektriska vågor av den ifrågavarande storleksordningen ($\lambda/_2 \overline{\lessdot} 13$ cm), har i allmänhet ett avstånd av c:a 1,5 m mellan spegeln och oscillatorn visat sig tillräckligt, i det att någon asymmetri av det slag, som kurvorna i fig. 5 förete, då knappast gjort sig märkbar. Enligt vad på sid. 32 anförts, kan väl orsaken till att störingar här på ett tydligare sätt gjort sig gällande tillskrivas den omständigheten, att den spiralformiga resonatorns egensvängningar voro mindre dämpade än den därmed isokrona rätliniga resonatorns.

För att om möjligt erhålla ännu regelbundnare interferenskurvor flyttades spegeln sedermera ännu betydligt längre bort fran oscillatorn. Då avståndet mellan dessa var = 265 cm, erhöll jag kurvan I i fig. 6, vilken i själva verket visar ett så regelbundet förlopp, som man gärna kan begära, i det att även maximet här är beläget mitt emellan de båda minima. För halva våglängden giva dessa i likhet med noderna hos den senast betraktade kurvan överensstämmande värdet 13,1 cm.

För att ytterligare pröva tillförlitligheten av denna våglängdsbestämning flyttade jag ännu spegeln parallelt med sig själv en sträcka = $\lambda/_4$ i riktning från oscillatorn och erhöll därefter kurvan II i fig. 6. Av den fullständiga överensstämmelsen mellan denna kurvas och den föregåendes förlopp följde, att någon inverkan av yttre störingar icke mera behövde befaras. I närheten av maximipunkterna äro visserligen de båda kurvornas uppåtstigande delar icke fullständigt symmetriska till de motsvarande fallande delarna, men denna ringa avvikelse kan mycket väl tänkas bero på en inverkan av de från resonatorn utgående sekundära vågorna, vilka, såsom jag i det nyss citerade arbetet påvisat, giva upphov till det första maximets tidigare nämnda förskjutning i riktning mot spegeln.



60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28 cm
I
II
d

Fig. 6.

För halva våglängden hava sålunda samtliga interferenskurvor givit värdet

$$\lambda/2 = 13{,}10 \text{ cm}.$$

Emedan de två sist betraktade kurvorna, hos vilka någon inverkan av yttre störingar icke kunnat förmärkas och vilkas noders lägen yttermera kontrollerats, giva detta värde utan något märkbart fel, torde man knappast göra sig skyldig till någon överskattning, om man anser det ifrågavarande värdet — i likhet med det för trådvågorna erhållna — noggrant på 0,2 mm när (felet härrör åter delvis av längdmätningarna).

7. Vid alla hittills beskrivna försök hade oscillatorn och resonatorn stått i resonans med varandra. För att pröva, huruvida en mindre differens mellan de båda instrumentens egenperioder möjligen kunde märkbart inverka på den med resonatorn uppmätta våglängden, undersökte jag ännu, med bibehållande av den med spiralformiga ändstycken försedda resonatorn oförändrad, de stående vågor, som erhöllos, då oscillatorns halva egenvåglängd var resp. 16 cm och 10 cm. I det förra fallet, då oscillatorns halva egenvåglängd var 3 cm större än resonatorns, avvek den med resonatorn uppmätta våglängden icke märkbart från det vid resonans erhållna värdet, varemot i det senare fallet, då en lika stor differens, ehuru i omvänd riktning, bestod mellan den primära och den sekundära ledarens halva egenvåglängder, en minskning av de successiva nodernas inbördes avstånd om högst 2 mm kunde iakttagas. Då jag vid ett tidigare tillfälle [1]) genom försök med en rätlinig resonator påvisade, att den uppmätta våglängden till en del berodde även av oscillatorns period (då denna icke överensstämde med resonatorns), visade det sig jämväl, att detta beroende gjorde sig mera gällande, då oscillatorns period var mindre än resonatorns, än i det motsatta fallet. Vid de nyssnämnda försöken med den spiralformiga resonatorn var emellertid, såsom vi sett, detta beroende så ytterst ringa, att man i nyss berörda

[1]) K. F. Lindman, Finska Vet. Soc:s Öfversigt, 51, A, N:o 15; 1909

avseende utan tvekan kan bortse från varje inverkan av en eventuell asymmetri i den med resonatorn isokrona oscillatorns energispektrum. Det slutliga värde som ovan erhållits för våglängden ($\lambda/2 = 13{,}10$ cm) måste därför obetingat anses motsvara resonatorns egenperiod.

Det kan i sammanhang härmed även förtjäna omnämnas, att ett införande av parallelltrådledningen i det läge, den vid försöken med trådvågorna innehade, icke på minsta sätt förändrade de stående luftvågornas längd.

8. Av överensstämmelsen mellan de elektriska luftvågornas och trådvågornas mot en och samma period svarande längder

$$\lambda_1 = 2 \times (13{,}10 \pm 0{,}02) \text{ cm} \quad \text{och} \quad \lambda_2 = 2 \times (13{,}10 \pm 0{,}02) \text{ cm}$$

följer, att likheten mellan den elektriska kraftens fortplantningshastigheter i luft och längs metalltrådar genom de ovan beskrivna försöken blivit verifierad med en noggrannhet av c:a 0,3 %, motsvarande en största sannolik differens $\lambda_1 - \lambda_2 = \pm 2 \times 0{,}4$ mm. Med bortseende från den ringa skillnad av storleksordningen 0,01 %, som *teoretiskt* består mellan trådvågornas och ljusets fortplantningshastigheter, kunna vi alltså anse, att även likheten mellan de hastigheter, varmed den elektriska kraften och ljuset fortplanta sig genom luften (tomrummet), genom samma försök verifierats med nyssnämnda grad av noggrannhet.

Enligt Gutton's på sid. 14 omnämnda försök skulle visserligen i det här undersökta fallet (koppartrådar av tjockleken 1,25 mm, vågor av längden 26 cm) ljusets hastighet — avvikande från teorin — kunna vara t. o. m. cirka 0,2 % större än trådvågornas, vilken avvikelse, såsom understigande det ovannämnda sannolika felet, dock icke skulle minska utan fastmer *öka* noggrannheten av den här uppnådda överensstämmelsen mellan ljusets och de elektriska luftvågornas fortplantningshastigheter. Den skillnad, som i verkligheten kan förefinnas mellan de elektriska luftvågornas och trådvågornas hastigheter, måste nämligen enligt all teori gå i sådan riktning, att den förstnämnda hastigheten

är större. Om nu den elektriska kraftens fortplantningshastighet i luft vore 0,3 % större än dess hastighet längs den vid de ovan beskrivna försöken använda metalltrådledningen och man från denna skillnad avdrager den nyssnämnda i samma riktning gående 0,2 % stora differensen mellan ljusets och trådvågornas hastigheter, återstår en möjlig sannolik differens av endast 0,1 % eller 1 pro mille mellan de elektriska luftvågornas och ljusets hastigheter, alltså en differens, som knappast är större än det sannolika felet hos det för närvarande tillförlitligaste värdet på ljusets fortplantningshastighet (se not 1 på sid. 12). Då jag emellertid icke kan bedöma noggrannheten av G u t t o n's ifrågavarande försök, anför jag denna slutsats endast såsom en möjlighet.

Då nu den elektriska kraftens fortplantningshastighet i luft (eller tomrummet) enligt denna undersökning i varje fall med all sannolikhet icke kan vara mera än vidpass 0,3 % större än ljusets hastighet, innebär detta, att om en oförmedlad elektrisk »avståndskraft» överhuvudtaget skulle existera vid sidan av den, som verkar genom förmedling av etern eller det elektromagnetiska fältet, den förra icke skulle vara större än högst 0,6 % av den senare. Den grundhypotes, på vilken den M a x w e l l'ska teorin vilar, hypotesen om frånvaron av alla elektriska eller magnetiska avståndskrafter, har sålunda, synes det, genom denna undersökning bekräftats men en inemot 10 gånger så stor noggrannhet som den genom tidigare likartade försök uppnådda (jmf. sid. 19). (De nyssnämnda G u t t o n'ska försöksresultaten skulle ännu väsentligt öka denna noggrannhet).

III. Tabeller.

Koordinaterna för de i figg. 4—6 framställda kurvornas fixa punkter innehållas i de följande tabellerna. Varje fix punkt av en kurva har bestämts genom tre par avläsningar av de båda samtidigt använda galvanometrarna. Utslaget hos den med mätningsresonatorn förbundna galvanometern

är betecknat med a och det samtidiga utslaget hos den med standardresonatorn förbundna galvanometern med b, ehuru i tabellerna endast anföres utslaget a i procent av b, d. v. s. värdet på $100 \times {}^{a}/_{b}$. Såsom tidigare (sid. 22), betecknar d även i tabellerna I och II avståndet mellan mätningsresonatorn och den vid försöken med trådvågorna använda nollpunkten för längdmätningarna.

Tabell I. Kurvan I i fig. 4.

d i cm	$100 \times \frac{a}{b}$			Medeltal
1,00	22	22	22	22
2,00	16	16	16	16,0
2,50	14	14	14	14,0
3,00	18	17	17	17,3
4,10	26	26	28	26,7
5,20	35	34	34	34,3
6,70	42	42	42	42,0
8,00	50	50	49	49,7
9,00	54	54	54	54,0
10,20	48	49	49	48,7
11,80	40	39	41	40,0
13,90	26	25	26	25,7
15,00	18	18	18	18,0
15,50	17	16	17	16,7
16,00	18	18	18	18,0
17,40	26	27	28	27,0
19,40	36	36	36	36,0
21,00	44	44	44	44,0
22,00	48	47	46	47,0
23,00	44	44	46	44,7
24,90	40	40	40	40,0
27,00	32	33	31	32,0
28,00	28	29	28	28,3
28,50	26	26	27	26,3
29,00	27	28	27	27,3
30,50	32	31	31	31,3

Tabell II. Kurvan II i fig. 4.

d i cm	$100 \times \frac{a}{b}$			Medeltal
0,70	120	116	118	118
1,00	96	96	96	96
1,60	77	76	75	76
2,00	68	70	72	70
2,50	67	64	66	66
3,00	74	75	75	75
3,50	95	95	94	95
4,00	114	115	115	115
4,80	150	152	153	152
6,90	208	210	212	210
8,00	242	240	245	242
9,00	247	250	252	250
10,00	246	249	244	246
12,10	188	187	189	188
14,00	130	126	129	128
15,00	101	104	103	103
16,00	104	102	103	103
16,90	124	120	122	122
17,90	162	164	163	163
18,85	190	186	188	188
21,00	232	234	233	233
22,00	241	241	242	241
23,00	234	236	232	234
24,00	224	225	227	225
26,00	190	193	188	190
27,10	167	170	163	167
28,00	143	144	148	145
29,00	140	142	144	142
30,00	150	147	154	150
31,00	174	172	168	171

Tabell III. Kurvan I i Fig. 5.

Avståndet mellan spegeln och resonatorn i cm	$100 \times \frac{a}{b}$			Medeltal
11,00	52	53	53	53
12,00	37	38	39	38
12,50	31	31	30	31
13,00	30	29	29	29
13,50	34	33	33	33
14,00	42	42	41	42
15,00	81	78	80	80
16,50	143	148	146	146
18,00	174	170	172	172
19,10	176	174	178	176
20,00	159	156	158	158
21,00	142	142	143	142
22,00	129	125	121	125
24,00	79	75	77	77
25,00	63	64	64	64
26,00	54	60	57	57
27,00	63	63	63	63
28,50	102	104	103	103

Tabell IV. Kurvan II i Fig. 5.

Avståndet mellan spegeln och resonatorn i cm	$100 \times \frac{a}{b}$			Medeltal
11,00	56	56	56	56
12,00	37	37	37	37
13,00	28	30	27	28
14,00	39	37	35	37
15,00	63	62	64	63
16,50	120	120	121	120
18,00	150	148	153	150

Avståndet mellan spegeln och resonatorn i cm	$100 \times \frac{a}{b}$			Medeltal
19,00	159	161	160	160
20,00	152	152	153	152
21,00	139	136	143	139
22,50	100	100	105	102
24,00	76	78	77	77
25,00	60	63	61	61
26,00	52	52	52	52
27,00	57	59	57	58
28,00	76	75	74	75

Tabell V. Kurvan I i Fig. 6.

Avståndet mellan spegeln och resonatorn i cm	$100 \times \frac{a}{b}$			Medeltal
11,20	19	19	19	19
12,40	11	11	12	11
13,00	9	9	9	9
13,60	10	10	10	10
14,70	16	16	17	16
16,00	30	29	31	30
17,70	49	50	50	50
19,10	55	55	55	55
20,10	55	56	57	56
21,10	49	49	49	49
22,50	39	39	39	39
23,60	34	34	34	34
25,38	18	18	18	18
26,10	15	15	15	15
26,33	15	15	15	15
27,30	16	17	17	17
28,40	25	24	23	24

Tabell VI. Kurvan II i Fig. 6.

Avståndet mellan spegeln och resonatorn i cm	$100 \times \frac{a}{b}$			Medeltal
11,20	17	18	17	17
12,35	10	10	10	10
12,90	8	9	8	8
13,30	8	8	8	8
14,10	13	13	13	13
16,20	30	29	30	30
17,85	44	44	46	45
19,10	48	49	50	49
20,12	48	47	48	48
21,30	43	43	43	43
23,50	30	30	30	30
25,15	19	20	20	20
26,10	16	16	16	16
26,40	16	16	16	16
27,20	18	17	18	18
28,20	22	23	22	22

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Obwohl die über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Wellen bisher ausgeführten Versuche für die Geschwindigkeit in Luft (oder im Vakuum) einen um einige wenige Prozente grösseren Wert als für die längs Drähten ergeben haben, zeigt eine kritische Durchmusterung der betreffenden Versuche, dass diese Abweichung wahrscheinlich auf eine Einwirkung systematischer Versuchsfehler (Störungen) zurückgeführt werden kann. Die Genauigkeit dieser Versuche ist in der Tat nicht grösser, als dass eine Differenz zwischen den erwähnten Geschwindigkeiten von etwa 3 Proz. sehr wohl als möglich erscheint. Die experimentelle Grundlage der Maxwell'schen elektrodynami-

schen Theorie, nach der die beiden Geschwindigkeiten — wenigsten bis auf Grössen von der Ordnung $^{1}/_{10000}$ — gleich sein müssen, lässt demnach noch viel zu wünschen übrig, indem eine Differenz in dem erwähnten Sinne von 3 Proz. damit gleichbedeutend wäre, dass, im Widerspruch zu dieser Theorie, neben der vom Aether (oder von dem elektromagnetischen Feld) vermittelten elektrischen oder magnetischen »Nahekraft» auch eine unvermittelte »Fernkraft» existieren würde, die gleich etwa 6 Proz. von jener wäre.

2. Die vom Verfasser in seinen letzteren Arbeiten über elektrische Wellen benutzte Messungsmethode hat es erlaubt, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Luftwellen mit der der Drahtwellen mit grosser Genauigkeit zu vergleichen und zwar mit Benutzung von so kurzen Wellenlängen (26 cm), dass die durch fremde Reflexionen und Beugungen erzeugten Störungen wegfielen. Auf diesem Wege ist es durch die vorliegende Arbeit gelungen, die Gleichheit zwischen den Geschwindigkeiten in Luft und längs Drähten bis auf einen wahrscheinlichen Fehler von etwa 0,3 Proz. zu verifizieren. Die von den älteren Theorien vorausgesetzte elektrische Fernkraft würde demnach höchstens 0,6 Proz. von der Nahekraft betragen können. Nimmt man noch einen vom dem französischen Forscher Gutton für die Differenz zwischen der Geschwindigkeit des Lichtes und der der elektrischen Drahtwellen gefundenen Wert als richtig an, so würde sich der grösste mögliche wahrscheinliche Unterschied zwischen der Geschwindigkeit der elektrischen Luftwellen und der des Lichtes auf nur c:a 1 pro Mille reduzieren, welche Abweichung kaum grösser ist als der wahrscheinliche Fehler des zur Zeit zuverlässigsten Wertes der Lichtgeschwindigkeit. Die von der Maxwell'schen Theorie postulierte Abwesenheit aller elektrischen und magnetischen Fernkräfte wäre dann mit einer Genauigkeit von etwa 2 pro Mille verifiziert.

3. Mit Benutzung eines vom Verf. früher experimentell ermittelten Wertes der Länge der von einem dipolförmigen Leiter emittierten Luftwellen und durch Berechnung der Schwingungsperiode dieses Leiters wurde in der Einleitung

zu dieser Arbeit der Wert $3{,}026 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$ für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Luftwellen erhalten. Die nicht ganz 1 Proz. betragende Abweichung dieses *auf direktem Wege*, d. h. ohne Zuhilfenahme von Drahtwellen, erhaltenen Wertes von dem für die Lichtgeschwindigkeit geltenden Werte $3{,}001 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$, dürfte grossenteils dem approximativen Charakter der bei der Berechnung der Schwingungsdauer benutzten Formel zuzuschreiben sein.

Helsingfors, Physikalisches Institut der Universität, im Mai 1915.

Nachtrag bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Arbeit veröffentlicht Ehrhardt [1]) eine von ihm auf Veranlassung von Prof. E. Dorn in Halle ausgeführte Untersuchung über elektrische Schwingungen in Luft und längs Drähten. Er hat mit Wellen von der Länge 1 m (rund) gearbeitet, welche er mit Hilfe eines aperiodisch gedämpften Resonators untersuchte, und hat durch seine Versuche nachgewiesen, dass in einem störungsfreien Gebiet die Ausbildung der stehenden elektrischen Luftwellen der Maxwell'schen Theorie entspricht, indem die Intensität in unmittelbarer Nähe des reflektierenden Schirmes gleich Null ist und auch das erste Maximum der elektrischen Kraft sich im Abstande $\lambda/4$ vor dem Schirme befindet. In derselben Arbeit [2]), wo ich eine Verschiebung dieses Maximums nachwies, zeigte ich, dass diese Verschiebung unter anderem dadurch aufgehoben werden kann, dass man die Resonatorschwingungen durch Einschaltung dünner Eisendrähte in den Resonator genügend stark dämpft, ein Mittel, dessen Hr Ehrhardt sich gerade bedient hat. Auf die erwähnte Weise erhielt ich auch damals ebenso regelmässige stehende elektrische Luftwellen wie die von Herrn Ehrhardt jetzt beobachteten. Als ein wesentliches Ergebnis seiner Versuche hebt Hr Ehrhardt ferner hervor, dass die Intensität der elektrischen Schwingungen in Luft wenigstens in grösserer Entfernung vom Oszillator »umgekehrt proportional dem zurückgelegten Wege» abnähme. Obwohl der Verf. sich an mehreren Stellen so und nur so ausdrückt, ist jedoch aus seinen Kurven ersichtlich, dass es sich um eine dem *Quadrate* des

---

[1]) M. Ehrhardt, Ann. d. Phys. 47, p. 809; 1915 (ausgegeben am 17. August, bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1915).

[2]) K. F. Lindman, Ueber stationäre elektrische Wellen, Helsingfors 1901, pgg. 38 und 39. — Ann. d. Phys. 7; 1902, pgg. 836 und 837.

zurückgelegten Weges umgekehrte Proportionalität handelt. Auch dies Ergebnis ist nicht neu, indem es von mir schon im Jahre 1908 experimentell nachgewiesen wurde [1]. Auf eine von meinen früheren Arbeiten [2] nimmt der Verf. Bezug, auf die hier erwähnten aber nicht.

Schliesslich ist Hr Ehrhardt auch zu dem mit den Ergebnissen meiner obigen Arbeit übereinstimmenden Schluss gekommen, dass die Wellenlänge der von einem und demselben Erreger erzeugten elektrischen Schwingungen in Luft und längs Drähten dieselbe ist. In seiner »Zusammenfassung» bemerkt er noch, dass zur Aufnahme der Interferenzkurven entweder ein abgestimmter oder ein aperiodisch gedämpfter Resonator verwendet werden muss. Insoweit der Verf. beim Nachweis der Gleichheit der erwähnten Wellenlängen einen aperiodisch gedämpften Resonator benutzt hat, während ich mich zu diesem Zweck eines abgestimmten und möglichst wenig gedämpften Resonators bedient habe, komplettieren unsere diesbezüglichen Versuche einander. Ich hatte auch zuerst daran gedacht, bei meinen Versuchen einen aperiodisch gedämpften Messresonator zu benutzen. Wie aber oben (siehe S. 23) bemerkt wurde, konnte ich in keinem Falle davon überzeugt sein, dass die Periode der objektiv vorkommenden Drahtwellen mit der der Luftwellen genau übereinstimmte, sodass ich aus einer Gleichheit der Wellenlängen auf die Gleichheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in Luft und längs Drähten dann nicht ohne weiteres hätte schliessen können. Es scheint mir, dass Hr Ehrhardt dies übersehen hat, denn wenn er auch an keiner Stelle von einer Gleichheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ausdrücklich spricht, so ist jedoch aus seiner Darstellung ersichtlich, dass er glaubt, diese Gleichheit nachgewiesen zu haben [3]. Ob das von ihm benutzte Lecher'sche Drahtsystem sich in maximaler Resonanz mit dem Primärleiter befand, geht aus seiner Abhandlung nicht hervor [4], aber auch wenn dies der Fall gewesen wäre, so folgt daraus nicht, dass die betreffende Oberschwingung des Lechersystems und die Schwingungen des (bei der

---

[1]) K. F. Lindman, Finska Vet. Soc:s Öfversigt, **51**; 1908—1909, A. 5. Das betreffende Ergebnis wird daselbst (p. 28) folgendermassen formuliert: »*Wenigstens in Entfernungen, die grösser als die Wellenlänge sind, ist die von einem stabförmigen Erreger senkrecht zu ihm ausgestrahlte und von einem stabförmigen Resonator aufgefangene Energie dem Quadrate der Entfernung vom Erreger umgekehrt proportional.*»

[2]) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. **38**, p. 523; 1912.

[3]) Die in seiner »Zusammenfassung» (p. 831) vorkommende allgemeine Schlussfolgerung »die Wellenlänge der elektrischen Schwingungen in Luft und längs Drähten ist dieselbe» würde sonst keinen Sinn haben.

[4]) Die suczessiven Maxima der von ihm erhaltenen stehenden Drahtwellen sinken sogar viel schneller, als was man im Falle der Resonanz erwarten sollte.

Untersuchung der Luftwellen frei stehenden) Primärleiters dann auch genau gleiche Perioden gehabt hätten [1]). Wie bei meinen entspechenden Versuchen, waren die freien Enden des von E h r h a r d t benutzten Lechersystems zu zwei dem Oszillator parallel gerichteten Antennen umgebogen. Den Einfluss der Länge dieser Antennen auf die Drahtwellen scheint er nicht untersucht zu haben. Dass die Länge der von ihm untersuchten Drahtwellen mit der der Luftwellen übereinstimmte, kann demnach nicht als ein Beweis für die Gleichheit ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bezeichnet werden, denn durch Abänderung der Lechersystems bezw. der Länge ihrer Antennen, kann die Wellenlänge einer Oberschwingung dieses Systems zur Übereinstimmung mit der Länge der Luftwellen immer gebracht werden, auch wenn die betreffenden Schwingungen nicht genau isochron sind.

Von diesem prinzipiellen Einwand abgesehen, kann den Wellenlängenmessungen des Hrn E h r h a r d t keine besonders grosse Genauigkeit beigemessen werden, indem die jedesmalige Stellung des Messresonators nur an einer Zentimeterteilung abgelesen wurde und die Bestimmung der Länge der Drahtwellen sich nur auf einige kurze und zum Teil sehr flach verlaufende (den Maximina der stehenden Wellen entsprechende) Kurvenstücke stützte, deren Abfall eine starke Dämpfung der Drahtwellen erkennen lassen. Während er die Untersuchung der stehenden Luftwellen, die er als die eigentliche Aufgabe seiner Arbeit bezeichnet, mit recht grosser Sorgfalt und gutem Erfolg (regelmässige Ausbildung der etwa 1 m langen Wellen) ausgeführt hat, scheint er die Drahtwellen nur beiläufig untersucht zu haben (in seiner oben zitierten Abhandlung sind nur etwa zwei Seiten den Drahtwellen gewidmet).

Helsingfors, im September 1915.

---

[1]) Als Hr E h r h a r d t bei einigen seiner Versuche einen etwas weniger stark gedämpften Resonator benutzte, konstatierte er einen Einfluss der Eigenperiode dieses Resonators auf die gemessene Wellenlänge. Um so weniger konnte demnach die Eigenperiode des mit keinen Dämpfungsdrähten versehenen Lechersystems ohne Einfluss auf die Länge der Drahtwellen gewesen sein. Bezüglich einer eventuellen Resonanzabstimmung ist andererseits zu bemerken, dass die maximale Resonanz mit dem Isochronismus im allgemeinen nicht übereinstimmt.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 6.

Om kopplade systems resonansstrålning

av

Karl F. Lindman.

A. Om natriumångans resonansstrålning.

1. Att vissa ämnen även i gasform kunna förete fluorescens påvisades först av Lommel[1]), vilken år 1883 iakttog denna företeelse hos ångan av jod. Senare hava Wiedemann och Schmidt[2]) påvisat fluorescens hos ångorna av en stor mängd organiska ämnen ävensom hos natriumångan, sådan denna erhölls vid natriummetallens upphettning i ett evakuerat glaskärl. Natriumångans fluorescensspektrum har sedermera på ett mycket ingående sätt undersökts av den amerikanske fysikern Wood[3]). Vid ångans bestrålning med vitt ljus fann han fluorescensspektret bestå av ett ofantligt stort antal gula, gröna och blåa linjer (bland de förstnämnda även *D*-linjerna), vilka voro komplementära till de absorptionslinjer, ångan under samma förhållanden alstrade. Om ångan belystes med ljus av någon bestämd färg, försköts den ljusstarkaste delen av

[1]) E. Lommel, Wied. Ann. **19**, p. 356; 1883.

[2]) E. Wiedemann och G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**, p. 18; 1895 samt Verh. Phys. Ges. Berlin, **16**, p. 37; 1897.

[3]) R. W. Wood: flere avhandlingar i Philos. Mag. och Astrophysical Journal under åren 1906—1909. En sammanfattande framställning i samme förf:s „Physical optics", p. 570; 1911.

fluorescensspektret i riktning mot de mindre våglängderna till, då det infallande ljusets våglängd ökades, varvid dock städse emitterades ljus av sistnämnda våglängd. Stokes' lag, enligt vilken fluorescensljusets våglängd aldrig vore *kortare* än det primära ljusets, förlorade här sin giltighet, i det att fluorescensljuset stundom visade sig innehålla ljus av något kortare våglängd än det infallande ljusets. Den intensivaste delen av fluorescensspektret motsvarades dock städse av längre våglängder än det primära ljusets.

De mest frappanta iakttagelser gjordes emellertid, sedan den förut jämförelsevis breda springan hos den monokromatiska ljuskällan gjorts hårfin. Fluorescensspektret bestod då av en serie ljusstarka linjer, vilka, hänförda till ett normalspektrum, voro i det närmaste ekvidistanta och åtskilda av ett c:a 37 Ångström-enheter omfattande mellanrum. Av dessa linjer motsvarade alltid en det infallande monokromatiska ljusets våglängd.

För denna företeelse, bestående alltså däruti, att en med monokromatiskt ljus bestrålad gas eller ånga emitterar ljus av samma våglängd som det infallande ljuset, har Wood infört benämningen *resonansstrålning*. Om, såsom i det nyssnämnda exemplet var fallet, utom det ljus, som till sin våglängd överensstämmer med det infallande ljusets, även andra monokromatiska ljussorter emitteras av gasen, utgör det av alla dessa linjer bestående spektret ett s. k. *resonansspektrum*.

Beträffande den möjliga orsaken till de av honom observerade ekvidistanta linjernas uppkomst, hänvisar Wood till ett av Larmor honom gjort meddelande, enligt vilket ett ursprungligen icke strålande system av i kontinuerlig centralrörelse stadda elektroner skulle, ifall det störes genom absorption av vågor, vilkas period överensstämmer med elektronernas omloppstid, därefter emittera en strålning, som, upplöst i ett normalspektrum, gåve oss en serie av ekvidistanta linjer.

2. År 1912 upptäckte Wood[1]), att kvicksilverångan (vid rumtemperatur) vid bestrålning med monokromatiskt

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **23**, p. 689; 1912.

ultraviolett ljus av våglängden 2536 å. e. (motsvarande kvicksilvrets absorptionslinje) emitterar en strålning av endast denna våglängd. Slutligen hava Wood och Dunoyer[1]) nyligen gjort den ytterst intressanta upptäckten, att ifall ångan av metallen natrium (upphettad i ett evakuerat kärl) bestrålas med ljus av den våglängd, som motsvarar linjen D_2 ($\lambda = 5890$ å. e.), emitterar ångan ljus av samma våglängd utan märkbar beledsagning av linjen D_1 ($\lambda = 5896$ å. e.). Detta försöksresultat tolkas av de sistnämnda forskarne så, att »emissionscentret D_2 kan försättas i svängningsrörelse utan störing av D_1-centret» eller att, såsom de på ett annat ställe uttrycka sig, natriumatomens båda ifrågavarande vibrationer vore dynamiskt oberoende av varandra[2]). Dessa båda vibrationer vore sålunda förorsakade av var sin elektron, mellan vilka någon växelverkan icke skulle äga rum.

Emellertid har ganska ofta den uppfattning uttalats, att linjespektren och speciellt även de i dessa förekommande dubbla och flerdubbla linjerna vore alstrade genom svängningar hos s. k. *kopplade system*[3]). De inom en molekyls trånga gränser förefintliga, ofta mycket talrika elektroner, vilka motsvara emissionsspektrets skilda linjer, äro i själva verket så nära varandra, att man icke gärna kan undgå att tänka sig dem såsom mer eller mindre kopplade vid varandra. Det Zeeman'ska fenomenet i dess mera komplicerade form förklarades, såsom bekant, av Lorentz därigenom, att han vid uppställandet av de fenomenet motsvarande ekvationerna förutsatte en koppling mellan de olika, till en och samma molekyl hörande svängningscentra (elektronerna). Denna teori har sedermera vidare utbildats av Voigt, vilken utsträckt den även till absorptionsspektra.

[1]) R. W. Wood, och L. Dunoyer, Phil. Mag. 27, p. 1018; 1914.

[2]) I sitt till Société française de Physique's möte den 5 uni 1914 givna meddelande om försöken säga författarne »Elle (i. e. l'expérience) établit donc l'indépendance dynamique des deux modes vibratoires de l'atome de Sodium, caractérisés par les raies D_1 et D_2».

[3]) Jmf. t. ex. J. v. Geitler, Elektromagnetische Schwingungen und Wellen, 1905, p. 134; A. Garbasso, Vorlesungen über theoretische Spektroskopie, 1906; W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, 1908, p. 186.

Kort efter det Wood's och Dunoyers nyssnämnda undersökning blivit bekantgjord, uttalade även v. Geitler[1]) tanken, att den av nämnda forskare upptäckta *isokromatiska resonansen*[2]) möjligen kunde förklaras i överensstämmelse med teorin för kopplade systems svängningar. I ett tidigare arbete hade v. Geitler[3]) kommit till det allmänna resultat, att ett system, som erhållits genom godtycklig koppling av *n* enkla oscillatorer, besitter *n* egensvängningar, vilkas perioder i allmänhet äro olika sinsemellan och icke heller överensstämma med de enskilda oscillatorernas då icke uppträdande fria egensvängningars perioder. Det gällde nu att undersöka ett kopplat systems tvungna svängningar i det speciella fall, att en på systemet verkande periodiskt föränderlig yttre kraft stode i resonans med en av systemets egensvängningar. Under antagande, att såväl systemets egna svängningar som den yttre kraftens periodiska förändringar vore odämpade (till stöd för vilket antagande åberopas de vid mycket stora vägskillnader påvisade optiska interferensfenomenen), kommer v. Geitler på matematisk väg till det resultat, att den tvungna resonanssvängningens amplitud växer proportionellt mot tiden. Denna svängningsamplitud måste därför också, säger han, med tiden överväga det kopplade systemets alla andra svängningars amplituder. v. Geitler framhåller dock uttryckligen, att det härmed icke är bevisat, att den av Wood och Dunoyer uttalade uppfattningen angående orsaken till natriumångans isokromatiska resonansstrålning vore oriktig, i det att något avgörande mellan denna uppfattning och den medelst teorin för kopplade system erhållna förklaringen tillsvidare icke synes honom möjligt.

3. Det försök, genom vilket natriumångans isokromatiska resonansstrålning påvisades, hänför sig, enligt vad tidigare

---

[1]) J. v. Geitler, Verh. d. Deutschen Physik. Gesellschaft, **16**, p. 688; 1914.

[2]) Med denna av honom införda benämning förstår v. Geitler, att i en substans, som bestrålas med vågor av en bestämd period, alstras svängningar av endast denna period.

[3]) J. v. Geitler, Wied. Ann. **55**, p. 120; 1895.

framhållits, till D_2-linjen. Något motsvarande försök med D_1-linjen ansågs icke för nödigt. »No attempt was made», säga Wood och Dunoyer (l. c., p. 1025), »to photograph the spectrum of resonance radiation excited by D_1, as it is quite certain that, if the frequency of D_2 does not give rise to D_1, the same vill hold true for D_1, as in all cases of resonance spectra the wave-lengths longer than those of the exciting light are much more intense than the shorter ones.» Trots den i nästan motsatt riktning gående ordalydelsen torde denna ganska oklart stiliserade mening, enligt vad jag kan förstå, böra tydas så, att det står utom allt tvivel, att även D_1-strålarna skulle förmå genom resonans alstra en emission av samma frekvens utan någon beledsagning av D_2-strålar [1]).

I inledningen till sin ifrågavarande avhandling framhålla de nyssnämnda förff., att enligt försök, som tidigare utförts av den ena av dem, många i resonansspektra samtidigt uppträdande spektrallinjers emissionscentra måste anses stå i något mekaniskt eller elektriskt samband med varandra. Så t. ex. kunde kvicksilverångan fås att utstråla ultraviolett ljus av våglängden 2536 å. e., då den bestrålades med ljus av en betydligt mindre våglängd. Om nu enligt v. Geitler's teori den av ett kopplat systems egensvängningar, vars period överensstämmer med den yttre kraftens, städse med tiden är den dominerande, är det svårt att förstå, huru man då skall förklara förekomsten av flere linjer i ett genom monokromatiskt ljus alstrat resonansspektrum och speciellt det sakförhållande, att de bland dessa linjer, vilkas våglängd är större än de infallande primära strålarnas, städse äro mycket intensivare än de, vilkas våglängd är kortare. Anser man ett dylikt resonansspektrum betingat av en inbördes koppling av spektrallinjernas emissionscentra.

[1]) Uttrycket »om D_2:s frekvens icke giver upphov till D_1, detsamma måste gälla även för D_1» kunde visserligen enligt ordalydelsen även fattas så, att D_1-strålarna icke skulle förmå alstra en emission av D_1, vilket åter innebure, att endast D_2 och icke D_1 skulle förmå giva upphov till isokromatisk resonans — en slutsats, som väl dock måste anses stå i strid med den av Wood och Dunoyer dragna slutsatsen om de båda mot D_1 och D_2 svarande svängningscentras dynamiska oberoende av varandra.

ledes man, synes det mig, till slutsatsen, att om ett kopplat system har tvenne egenperioder, möjligtvis den större av dessa, men icke den mindre, kan genom resonans bringas att ensam göra sig gällande i sekundärstrålningen. Att icke blott D_1 (sannolikt) kan genom resonans alstra en emission (hos natriumångan) av samma frekvens utan beledsagning av D_2, utan att även, såsom man i verkligheten observerat, D_2 kan alstra en emission av enbart D_2 (utan D_1), synes därför knappast förenligt med hypotesen, att dessa linjers båda vibrationscentra vore kopplade vid varandra, såvida man icke samtidigt antager, att kopplingen är mycket lös, i vilket fall man i likhet med Wood och Dunoyer praktiskt taget kan bortse från densamma.

För att experimentellt pröva den nyssnämnda slutsatsen angående kopplade systems resonansverkan har jag utfört några försök med såväl elektriska som akustiska och mekaniska oscillationer hos artificiella kopplade system, för vilka försök jag skall redogöra i det följande.

B. Försök med elektriska oscillationer.

1. I ett tidigare arbete[1]) har jag i förbigående utfört några försök angående de elektriska svängningar, som alstras hos ett system av tvenne vid varandra kopplade sekundärledare, då detta träffas av Hertz'ska elektriska vågor. Jag begagnade mig vid dessa försök av samma försöksanordning, varav jag gjort bruk vid undersökning av den från en rätlinig resonator utgående sekundärstrålningen (sekundära elektriska krafters verkan överhuvudtaget) och som bestod däri, att sekundärledaren var uppställd mellan den primära stavformiga oscillatorn och den likaledes stavformiga mätningsresonatorn i närheten av den sistnämnda så, att den bildade en 45° vinkel med dessa, då de sistnämnda voro orienterade vinkelrätt mot varandra. De båda resonatorerna voro därvid parallella med de primära vågornas plan. Mätningsresonatorn, som vid denna anordning var undandragen

[1]) K. F. Lindman, Ann. d. Phys., **40**, p. 992: 1914.

inverkan av de sistnämnda vågorna, påverkades endast (åtminstone i huvudsak) genom de från den sekundära ledaren utgående induktionslinjerna. Genom variering av mätningsresonatorns längd och mätning av den hos densamma i varje särskilt fall alstrade termoelektriska strömeffekten kunde denna resonator stämmas till resonans med den sekundära oscillatorn, och det visade sig därvid, att den maximala resonansen vid dessa försök icke märkbart avvek från isokronismen mellan samma instruments egensvängningar.

I stället för en enda sekundär oscillator använde jag därvid i några fall även tvenne vid varandra nära kopplade ledare. Då dessa hade lika egenperioder, gav det av dem bestående kopplade systemet en resonanskurva med ett entydigt bestämt maximum, som dock utvisade en mindre förskjutning av systemets egenvåglängd i riktning mot de större våglängderna, varvid denna förskjutning ökades vid avtagande avstånd mellan de båda ledarna, d. v. s. då kopplingen gjordes »trängre». Ett uppträdande av tvenne egenperioder hos det ifrågavarande systemet, vars båda beståndsdelar påverkades utifrån på samma sätt och hos vilket ingen asymmetri var förhanden, kunde man icke heller av några teoretiska skäl vänta sig. Var däremot den ena sekundärledarens period större och den andras mindre än de primära vågornas period, erhölls en resonanskurva med tvenne maxima, utvisande tvenne egenperioder hos det kopplade systemet, av vilka den ena var något litet större och den andra något mindre än de motsvarande svängningsperioderna för de båda ledarna, då dessa befunno sig ensamma i den primära oscillatorns strålningsfält. Det maximum, som motsvarade den mindre perioden, var betydligt lägre, och det, som motsvarade den större perioden, i vissa fall något högre än de resonanskurvors maxima, som de båda sekundära oscillatorerna gåvo skilt för sig (såsom isolerade eller icke kopplade vid varandra), d. v. s. en del av den kortare ledarens svängningsenergi hade genom kopplingen överförts till den längre. Dessa verkningar av kopplingen ökades yttermera, om kopplingen gjordes trängre. Om genom förkortning av den längre sekundärledarens längd den större egen-

perioden bragtes i närmare överensstämmelse med de primära vågornas period, medan den kortare ledaren förblev oförändrad, framträdde den mindre perioden hos det kopplade systemet allt otydligare i de erhållna resonanskurvorna. Om slutligen de vid varandra kopplade ledarnas perioder båda voro större än de primära vågornas, visade resonanskurvan endast *ett* maximum, vilket motsvarade den *större* perioden.

2. Redan dessa försök innehålla på sätt och vis en motsvarighet till den hos resonansspektra observerade starkare utbildningen av de större våglängderna, i det att man av dem kan sluta till att, om de primära vågornas period skulle överensstämma med det kopplade systemets större egenperiod, denna vore dominerande i sekundärstrålningen, medan den mindre perioden knappast ens i det fall, att den överensstämde med de primära vågornas, skulle vara starkare utbildad — allt detta under förutsättning, att de båda perioderna icke alltför mycket skilja sig från varandra. Emedan dock de primära vågorna i intet av de tidigare undersökta fallen voro isokrona med någondera av det kopplade systemets egensvängningar, har jag för att pröva riktigheten av nyssnämnda slutsats nyligen utfört några nya försök, vid vilka en dylik isokronism åtminstone närmelsevis var förhanden.

Apparaterna och mätningsmetoden voro desamma som vid de tidigare försöken. Genom upptagande av de stående vågornas intensitetskurva medelst en stavformig resonator, som stod i maximal resonans med den likaledes stavformiga oscillatorn hade jag för de primära vågornas halva längd erhållit värdet 24,2 à 24,3 cm. Då den mot oscillatorn vinkelrätt ställda mätningsresonatorns halva egenvåglängd var =24,3 cm, hade den av 1,2 mm tjock koppartråd bestående rätliniga sekundära oscillatorn vid maximal resonans med denna resonator, enligt vad jag vid de tidigare försöken funnit, en längd av 23,6 cm. Vid de försök, jag nu utförde, gjorde jag bruk av en sekundärledare, som utgjordes av en 23,5 cm lång koppartråd av nyssnämnda tjocklek och vars halva egenvåglängd följaktligen kunde antagas = 24,2 cm, vilket värde lika väl motsvarade de starkt dämpade primära

vågornas halva längd som värdet 24,3 cm (de objektivt förekommande stående elektriska vågorna, som jag i ett tidigare arbete påvisat med användning av samma oscillator gåvo för denna grundsvängnings halva våglängd värdet 24 cm). Vid användning av denna ledare såsom sekundär

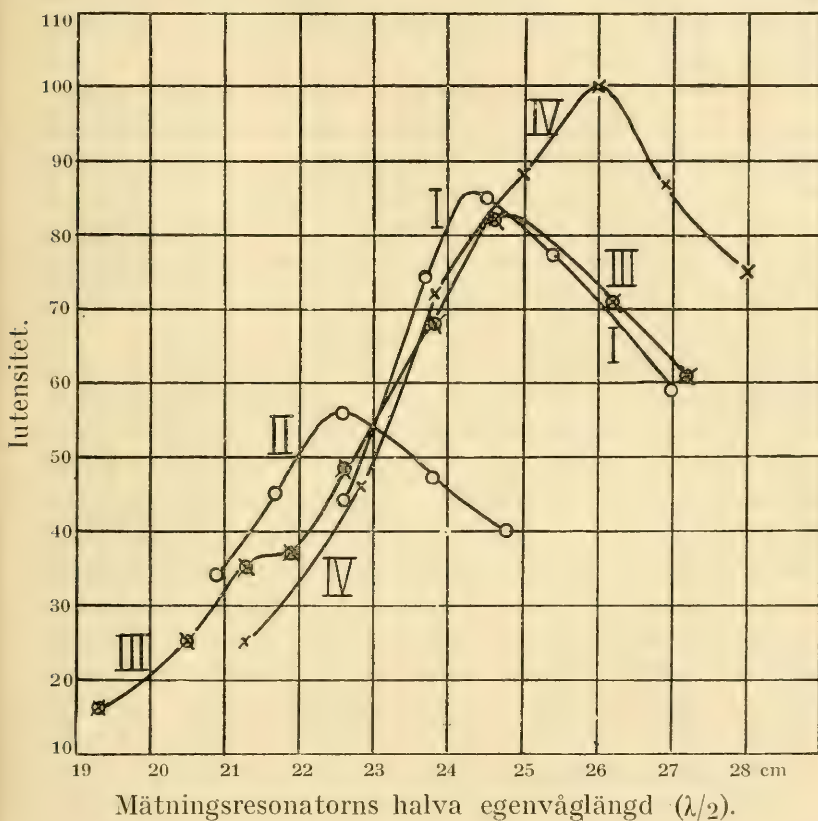


Fig. 1.

oscillator erhöll jag genom variation av den på c:a 3 cm:s avstånd[1]) från densamma befintliga mätningsresonatorns

[1]) Ett större avstånd skulle, såsom jag i det på sid. 6 citerade arbetet påvisat, endast hava medfört en icke önskvärd minskning av strömeffekten i mätningsresonatorn utan någon väsentlig förändring av resonanskurvans gestalt.

egenperiod resonanskurvan I i fig. 1, vars maximum i själva verket motsvarar nyssnämnda värde på halva våglängden. Att denna kurva icke har ett fullt så symmetriskt förlopp som de motsvarande av mig tidigare erhållna resonanskurvorna (se fig. 6 i det på sid. 6 citerade arbetet) beror sannolikt därpå, att oscillatorn nu, i motsats till vad i det förra arbetet var fallet, var försedd med en cylindrisk-parabolisk reflektor.

3. Sedan en 21,4 cm lång och 1,2 mm tjock koppartråd, vilken såsom sekundär oscillator ensam gav resonanskurvan II i fig. 1, medelst tvenne tunna korkskivor fästs invid den förra 23,5 cm långa ledaren parallellt med den och på ett avstånd = 7 mm ifrån densamma så, att det genom de båda ledarna gående planet var vinkelrätt mot de primära strålarna, erhölls genom successiv förändring av mätningsresonatorns egenperiod resonanskurvan III i fig. 1. Det framgår av denna kurva, att det kopplade systemet hade tvenne egenperioder, av vilka den ena var något mindre och den andra något större än var sin av de perioder, som tillkommo de båda ledarna skilt för sig[1]). I den verkan, som systemet utövade utåt, d. v. s. i »sekundärstrålningen», var dock den större perioden, vilken här närmelsevis, ehuru icke fullständigt, överensstämde med de primära vågornas, dominerande. Oaktat den strålning, som motsvarade den mindre perioden, var betydligt svagare än den av den kortare ledaren ensam (såsom isolerad) emitterade strålningen (kurvan II), var den dominerande strålningen icke fullt så intensiv som den strålning, som den längre ledaren ensam skulle emitterat (kurvan I). Genom försök med en mätningsresonator av halva egenvåglängden 24,2 cm, vid vilken på nyss antytt sätt kopplats en 21,5 cm lång koppartråd

---

[1]) Det mot kurvan II:s maximum svarande värdet $\lambda/2 = 22{,}7$ cm är icke lika betydande med halva egenvåglängden för den kortare ledarens fria egensvängningar, utan omkring $^1/_2$ cm längre. Om nämligen en rätlinig resonators egensvängningar icke äro isokrona med oscillatorns, inverkar oscillatorn, såsom jag i ett tidigare arbete (Ann. d. Phys. 38, p. 523; 1912) påvisat, på den med resonatorn uppmätta våglängden i allmänhet så, att den bringar denna våglängd i något närmare överensstämmelse med sin egen grundsvängnings våglängd.

pa ett avstånd av 7 mm från den förra, fann jag dock, att strömeffekten hos mätningsresonatorn, som vid detta försök var parallell med den primära oscillatorn, tillföljd av den kortare ledarens närhet ökats med c:a 30 %. Var däremot mätningsresonatorns halva egenvåglängd = 22 cm, minskades strömeffekten hos densamma icke väsentligt genom att en ledare av halva egenvåglängden 24 cm kopplades vid den. Dessa observationer finna sannolikt sin förklaring däri, att de från vardera ledaren och särskilt de från den mindre av dem utgående induktionslinjerna icke utbreda sig symmetriskt i rummet utan till större delen upptagas av den andra ledaren, varvid svängningarna hos den längre ledaren förstärkas [1]). Emedan de båda ledarna sålunda bilda ett i någon mån slutet system, är det förklarligt, varför den på mätningsresonatorn utövade verkan icke var större än den som den längre ledaren ensam förmådde alstra.

4. Då vid den med de primära vågorna isokrona 23,5 cm långa sekundärledaren kopplats (på samma sätt som tidigare) en 25,5 cm lång och 1,2 mm tjock koppartråd, gav det sålunda erhållna kopplade systemet resonanskurvan IV i fig. 1. Oaktat den kortare ledarens egenperiod överensstämde med den yttre kraftens, framträder den motsvarande, eventuellt något förskjutna perioden hos det kopplade systemet endast i form av en mycket svag utbuktning hos resonanskurvan. Den större perioden framträder däremot i form av ett för kurvan karaktäristiskt maximum, som i förhållande till den med den längre ledaren ensam erhållna resonanskurvans maximum [2]) är förskjutet c:a $^1/_2$ cm åt de längre våglängderna till. En mätning av strömeffekten hos vardera av de båda vid varandra kopplade ledarna (dessa ersattes då åter i tur och ordning med en termoresonator av motsvarande egenperiod) gav vid handen, att svängningarna hos den längre ledaren i genomsnitt blivit

[1]) Den i närheten befintliga mätningsresonatorn åstadkommer dessutom även en asymmetri i den från det kopplade systemet utgående strålningen (jmf. förf:s på sid. 6 citerade avh., p. 996).

[2]) På grund av en förflyttning av standardindikatorn erhöll denna kurva en annan höjdskala än de i fig. 1 återgivna kurvorna, varför den icke uppritats i samma figur.

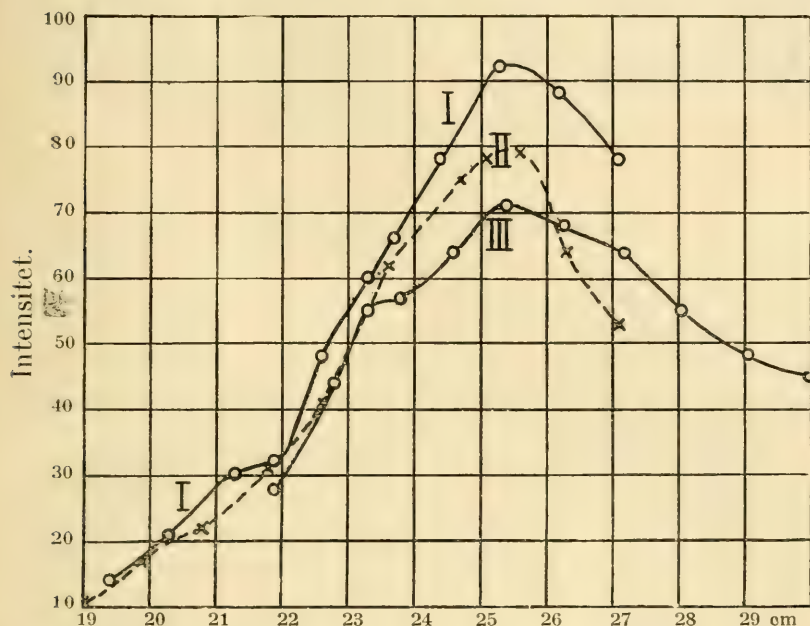
i väsentlig grad (c:a 50 %) intensivare tillföljd av kopplingen, medan de hos den kortare ledaren i avseende å sin termoelektriska integraleffekt knappast märkbart förändrats. Då man jämför kurvan IV med kurvan I, finner man, att den sekundärstrålning hos det kopplade systemet, som motsvarade dettas mindre egenperiod, var svagare än den, som den kortare ledaren ensam skulle emitterat. Genom tillräcklig ökning av den längre ledarens egenperiod kan man, såsom jag redan vid ett tidigare tillfälle påvisat [1]), så gott som fullständigt upphäva den sekundärstrålning, vars period närmelsevis motsvarar den med de primära vågorna isokrona kortare ledarens egensvängningsperiod.

5. Av de i mom. 3) och 4) beskrivna försöken har framgått, att om tvenne vid varandra tillräckligt nära kopplade rätliniga resonatorer, vilkas egenperioder i någon mån (men icke heller mycket) avvika från varandra, befinna sig i en elektrisk oscillators strålningsfält, alstras en sekundär strålning, hos vilken det kopplade systemets större egenperiod under alla omständigheter är den dominerande. Den sekundärstrålning, som vid dessa försök erhölls medelst kopplade system, vilkas större egenperiod var större än de primära vågornas, kan därför, synes det, betraktas såsom ett elektriskt analogon till den optiska resonansstrålningen i dess vanliga form ävensom till den optiska fluorescensen i allmänhet, hos vilka den intensivaste sekundärstrålningens period städse är större än de primära ljusvågornas. Beträffande natriumångans genom strålar av D_2:s frekvens alstrade isokromatiska resonansstrålning, giva dessa försök ett stöd för den redan tidigare uttalade uppfattning, enligt vilken denna företeelse vittnar om en i varje händelse mycket lös koppling av natriumatomens båda vibrationscentra. Nagot verkligt bevis för riktigheten av denna uppfattning giva de ifrågavarande försöken självfallet icke [2]).

[1]) K. F. Lindman, »Über stationäre elektrische Wellen», Akadem. Abh. Helsingfors 1901, p. 38.

[2]) Utom att kopplingens art vid de motsvarande elektriska och optiska försöken kan vara mycket olika, kunna även flere andra omständigheter, såsom t. ex. i avseende å dämpning, svängningsbanornas form, m. m., medföra väsentliga skiljaktligheter.

6. I sammanhang med de ovan beskrivna försöken undersökte jag ännu egensvängningarna hos några av *tre* rätliniga sekundärledare (L_1, L_2 och L_3) bestående system.



Kurvan I: $L_1 = 21{,}5$ cm, $L_2 = 23{,}5$ cm, $L_3 = 25{,}5$ cm.
» II: $L_1 = 19{,}5$ » $L_2 = 21{,}5$ » $L_3 = 23{,}5$ »
» III: $L_1 = 23{,}5$ » $L_2 = 25{,}5$ » $L_3 = 28{,}0$ »

Fig. 2.

Såsom vid de tidigare försöken bestodo dessa ledare av 1,2 mm tjocka koppartrådar av olika längd, vilka medelst tunna korkskivor voro kopplade vid varandra på ett inbördes avstånd av c:a 7 mm så, att de punkter, i vilka trådarna skuro ett mot dem vinkelrätt plan, bildade hörnpunkterna i en liksidig triangel. Använda såsom sekundära oscillatorer, gåvo dessa kopplade system de i fig. 2 återgivna resonanskurvorna, vilkas betydelse i varje särskilt fall angives under figuren. Man finner av dessa kurvor, att de ifrågavarande ledaresystemen hade tre egensvängningar, vilkas perioder

dock, såsom även teorin fordrar (jmf. ovan sid. 4), i allmänhet icke överensstämde med dem, som skulle tillkommit de tre ledarna såsom isolerade. Så t. ex. har kurvan II sitt högsta maximum vid $\lambda/2=25{,}4$ cm, oaktat den längsta till det motsvarande kopplade systemet hörande ledarens halva egenvåglängd var blott 24,2 cm. I vart och ett av de undersökta fallen voro de svängningar dominerande, vilkas period var *närmast större* än de primära vågornas.

C. Några akustiska försök.

1. Det syntes mig av intresse att undersöka, huruvida även kopplade system av annan art än de elektriska kunde giva upphov till företeelser, analoga med de här betraktade. Det låg då närmast till hands att göra några försök med akustiska svängningar.

Jag betjänade mig för sådant ändamål av tre fullkomligt lika stämda stämgafflar av svängningstalet 256 (tonen c_1, motsvarande 512 enkla svängningar i sekunden), förfärdigade av R. König i Paris och tillhörande härvarande laboratorium för tillämpad fysik. Av dessa voro två, S_1 och S_2, av alldeles samma storlek och form (vikten = 0,4 kg), medan den tredje, S_3, var flere gånger större (vikten = 1,4 kg) och försedd med ett handtag av trä. De förra (som lösgjorts från var sin till dem hörande resonanslåda) upphängdes på en i vågrät ställning uppburen ebonitstav i omedelbar närhet av varandra på det sätt, som fig. 3 antyder. Anslogs den ena, började även den andra ljuda tillföljd av resonans, utan att några av grundtonerna alstrade svävningar därvid kunde höras (såvida tvenne grundtoner på grund av kopplingen förefunnos, skilde de sig så litet från varandra, att några tydliga svävningar icke voro märkbara; övertonerna, som dock snart dogo bort, tycktes däremot möjligen giva upphov till svävningar, ehuru jag icke närmare gav akt härpå). Stämgafflarna S_1 och S_2 kunde även bringas att ljuda därigenom, att den tredje stämgaffeln S_3 efter att hava blivit anslagen hölls i närheten av de förra.

I motsats till vad vid det tidigare nämnda försöket var fallet, ljödo S_1 och S_2 då från början endast med sina grundtoner. Att S_3, hos vilken några övertoner knappast voro märkbara (annat än möjligen omedelbart efter anslagningen), genom resonans bragte endast grundtonerna hos S_1 och S_2 att ljuda, oaktat dessas övertoner mycket tydligt framträda efter direkt anslagning, utgör redan på sätt och vis ett exempel på akustisk »isokromatisk» resonans.

2. Stämgaffeln S_2 förstämdes därefter medelst ett på dess ena skänkel fäst vaxstycke (*w* i fig. 3) så, att den med S_1 eller med S_3 gav 22 tonstötar i minuten (antalet tonstötar i minuten var, såvitt jag kunde finna, detsamma, vare sig avståndet mellan S_1 och S_2 var endast c:a 1 mm eller några

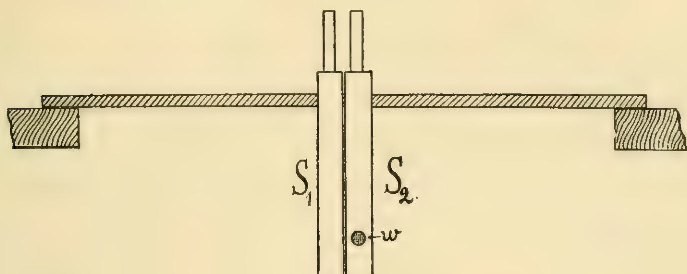


Fig. 3.

cm). S_2:s svängningstal var således då $= 256 - \frac{22}{60} = 255{,}63$. Om S_3 nu efter anslagning hölls i närheten av S_1 och S_2 på lika avstånd från båda, började dessa ljuda, varvid man efter avlägsnande av S_3 kunde höra tydliga svävningar. Mellan tonstötarna försvann ljudet fullständigt, vilket bevisade, att S_2 bragts att ljuda *lika starkt som* S_1, oaktat den yttre kraften (de från S_3 utgående ljudvågorna) var isokron endast med S_1. Bragtes S_1 till tystnad genom beröring med handen, fortfor S_2 att ljuda även därefter, och om man sedan berörde S_2 med fingerspetsen, kunde man övertyga sig om att den vibrerade lika starkt som S_1 hade gjort. Genom att hastigt avlägsna S_1 och S_2 från varandra, sedan de genom inverkan av S_3 bragts att ljuda, och därefter med

örat turvis lyssna på vardera, kom man även till samma resultat. Försökte man däremot, då S_1 och S_2 voro några cm avlägsna från varandra, att med tillhjälp av S_3, som därvid hölls på lika avstånd från de förra, få dessa att ljuda, visade det sig, att S_2 därvid alltid kom att ljuda mycket svagare än S_1. Att den förra i fallet ljöd lika starkt som S_1 vittnar om att tillföljd av kopplingen mellan de båda stämgafflarna en energiöverföring då ägde rum från S_1 till S_2, analog med den, som vi tidigare funnit vid det motsvarande elektriska försöket (se ovan sid. 11).

3. Genom ett på dess ena skänkel fäst större vaxstycke förstämdes därefter S_3 så, att den blev isokron med S_2. Närmade man sedan S_3 efter anslagning till de i omedelbar närhet av varandra upphängda stämgafflarna S_1 och S_2 (fig. 3), *försattes S_2 i betydligt starkare svängningar än S_1.* Skillnaden i intensitet mellan bådas svängningar var i själva verket så stor, att man efter avlägsnande av S_3 icke kunde urskilja några svävningar. Genom beröring med fingren eller genom lyssnande till vardera stämgaffeln skilt för sig, efter det de avlägsnats från varandra, kunde man även övertyga sig om denna olikhet i vibrationernas styrka. Då jag först utförde försöket på dagen, kunde jag i själva verket på grund av dagsbullret knappast alls höra något från S_1 utgående ljud. Vid de definitiva försöken, som utfördes nattetid, hördes dock en tydlig, om ock svag, från S_1 utgående ton. Ifall S_1 icke befann sig i omedelbar närhet av S_2, försattes S_1 i starkare vibrationer genom inverkan av S_3, än då S_2 var i närheten.

Jag försökte sedermera upprepa de här beskrivna försöken med en större differens mellan stämgafflarna S_1:s och S_2:s svängningstal än den ovannämnda, men fann då, att energiöverföringen från S_1 till S_2 var sämre och vid tillräckligt stora värden på denna differens t. o. m. omärklig. På vilket sätt en minskning av samma differens skulle inverkat på de ifrågavarande företeelserna undersökte jag icke.

4. De sekundära ljudvågor, som utgå från ett av tvenne endast i ringa mån olika stämda stämgafflar bestående kopplat system, då detta träffas av ljudvågor, isokrona med

systemets mindre egenperiod[1]), bilda tydligen — i likhet med de på analogt sätt alstrade sekundära elektriska vågorna — ett analogon till den optiska resonansstrålningen i dess vanliga form. Att vid de elektriska försöken skillnaden mellan det kopplade systemets båda egenperioder kunde vara betydligt större än vid de motsvarande akustiska försöken torde väl få tillskrivas den omständigheten, att de elektriska oscillationerna voro vida mera dämpade (mindre skarpt utpräglade i avseende å perioden) än de akustiska. Den tidigare uttalade uppfattningen angående orsaken till natriumångans isokromatiska resonansstrålning har genom de ifrågavarande akustiska försöken vunnit ett ytterligare stöd.

D. Försök med pendelsvängningar.

1. För att ytterligare pröva, huruvida den ovan betraktade selektiva resonansverkan är utmärkande för kopplade system i allmänhet, och för att samtidigt eventuellt vinna en närmare inblick i det ifrågavarande fenomenets mekanism utförde jag ännu några försök med kopplade pendelsvängningar.

Jag gjorde för detta ändamål bruk av en för demonstration av kopplade svängningar avsedd, laboratoriet för tillämpad fysik tillhörig apparat, vilken, enligt vad M. Wien[2]) uppgiver, till sin idé ursprungligen härrör av A. Oberbeck. Tvenne fysiska pendlar P och P' äro, såsom fig. 4 utvisar, upphängda så, att deras svängningar försiggå i ett och samma plan. Pendlarnas svängningstid kan förändras genom förskjutning av de i figuren synliga löpvikterna. En mellan de längs pendelstängerna förskjutbara hylsorna K och K' fästad och vid sin mitt med en bly-

---

[1]) Oaktat det kopplade systemets båda egenperioder sannolikt icke fullt överensstämde med de båda stämgafflarnas fria egenperioder, var skillnaden dock, såsom tidigare anmärkts, så ringa, att vi här bortsett från densamma.

[2]) M. Wien, Kultur der Gegenwart, Physik, p. 384 (1914). Man finner här (p. 382—407) en sammanfattande översikt av tidigare undersökningar och försök angående kopplade systems svängningar.

kula belastad tråd tjänar vid de vanliga försöken till att »koppla» de båda pendlarna vid varandra. Mellan dessa båda c:a 90 cm långa och drygt 50 cm från varandra avlägsna pendlar upphängde jag — på ett inbördes avstånd av 12 cm — tvenne andra pendlar *p* och *p′* av samma längd som de förra men av väsentligt mindre massa (pendlarna *p* och *p′* bestodo helt enkelt av tvenne c:a 1 ½ mm tjocka trådar av mjukt järn med var sin förskjutbara klämskruv av mässing). Alla fyra pendlarna kopplades därefter vid varandra medelst

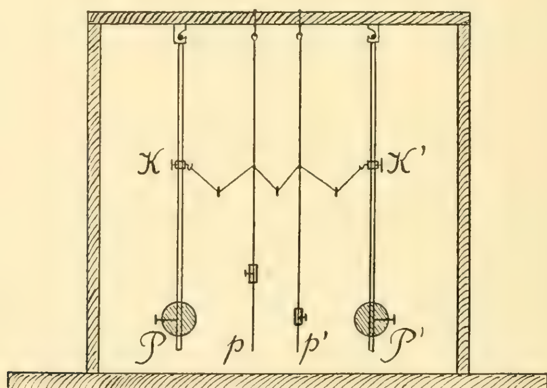


Fig. 4.

en tråd och tre av denna uppburna små blyvikter på det sätt, som i fig. 4 antydes. Emedan de båda yttre pendlarnas massa var stor i jämförelse med de båda inre pendlarnas, kunde man i första hand bortse från de sistnämndas återverkan på de förstnämnda. Då *P* och *P′* svängde isokront, förhöll det sig följaktligen närmelsevis så, som om de vid varandra kopplade pendlarna *p* och *p′* skulle på lika sätt påverkats av en och samma periodiska yttre kraft. Vid försökens anställande bragtes *P* och *P′* genom förskjutning i *samma* led i var sitt yttersta läge, varvid *p* och *p′* (genom inverkan av kopplingstråden) endast obetydligt förändrade sina lägen. Genom *P*:s och *P′*:s därpå följande svängningsrörelse försattes även *p* och *p′* i svängningar, vilka i allmänhet hade karaktären av svävningar.

2. Om P, P' och p' hade lika egensvängningsperioder, men p:s period var något mindre än de förras (det i fig. 4 antydda fallet), *hade p':s svängningar en märkbart större medelamplitud än p:s svängningar.* Ifall (för kontrollens skull) de till p och p' hörande lika stora löpvikterna bytte lägen, så att p blev isokron med P och P', medan p':s svängningstid minskades, blev det pendeln p, som utförde de större svängningarna. Detta försök kan, synes det, betraktas såsom ett mekaniskt analogon till vissa av de elektriska och optiska resonansfenomen, varom tidigare varit fråga.

Om pendlarna P, P' och p efter uppflyttning av deras löpvikter hade lika svängningstider, medan p' hade en något större svängningstid, var även nu den sistnämnda pendelns svängningsamplitud i medeltal större än p:s[1]) (ifall löpvikterna på p och p' bytte lägen, bytte även pendlarna i detta avseende roller med varandra).

Om alla fyra pendlarna hade lika egenperioder, utförde p och p' sig emellan isokrona svängningar med lika amplituder (de sistnämndas svängningsfas var självfallet i varje ögonblick en annan än P och P':s.)

3. Att en pendel genom inverkan av en periodisk med dess egensvängningar icke fullt isokron yttre kraft lättare försättes i svängningar, i fall den yttre kraftens period är mindre än pendelns egenperiod, än i det motsatta fallet, kunde utan svårighet ådagaläggas genom försök med pendlarna P och p, som därvid voro kopplade vid varandra utan att samtidigt stå i någon förbindelse med p' och P'. Genom inverkan av P försattes även nu p i svängningar, vilka åter hade karaktären av svävningar.

Om nämligen P:s period var större än p:s, var p:s svängningsamplitud städse mycket liten och dess svävnings-

---

[1]) För att i detta och i föregående fall erhålla icke blott resonanssvängningar utan även en »resonansstrålning» kan man förfara så, att spetsarna av pendlarna p och p', vilka då böra vara något litet längre än P och P' bringas att nedstå i vatten. Då P och P' försättas i en svag svängningsrörelse, giva p och p' upphov till vågrörelser i vattnet, av vilka den från p' utgående är den dominerande, ifall p':s egenperiod är större än p:s.

period ganska kort. Var däremot *P*:s period något mindre än *p*:s, försattes *p* i mycket starka svängningar med en något längre svävningsperiod än i det förra fallet. För att denna olikhet skulle framträda, fick skillnaden mellan *P*:s och *p*:s perioder självfallet icke vara huru stor som helst. Redan vid en skillnad av omkring $^1/_{10}$ av *p*:s period, var den nämnda olikheten knappast mera märkbar.

4. Även medelst elektriska ringklockor kunna försök av det i föregående moment beskrivna slaget utföras.

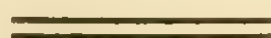
Jag hade till mitt förfogande tre dylika klockor, av vilka två voro lika stora och i det närmaste isokrona i avseende å hamrarnas (pendlarnas) svängningar, medan den tredje var större och slagen hos densamma i någon mån långsammare. Efter det hammaren hos den ena av de båda mindre klockorna urkopplats från strömledningen, så att batteriströmmen kunde gå endast genom den till samma klocka hörande elektromagneten, kunde man genom inkoppling av den andra mindre klockan i ledningen bringa även den förra klockan att ljuda. Genom den i oförändrat skick lämnade andra klockans inkoppling åstadkoms nämligen ett periodiskt öppnande och slutande av den genom de båda klockornas elektromagneter gående strömmen, tillföljd varav även den från ledningen urkopplade hammaren hos den förra klockan periodiskt och i takt med dess egensvängningar drogs till den närbelägna elektromagneten. Om man däremot såsom strömintterruptor använde den tidigare nämnda större ringklockan, försattes den mindre klockans från ledningen urkopplade hammare endast i en mycket svag rörelse, som icke gav upphov till något ljud. Om åter de båda sistnämnda olika stora klockorna bytte roller med varandra, så att den mindre tjänade såsom interruptor, bragtes den större klockan att tydligt ljuda, varvid ljudet, som tillföljd av att hammarens (pendelns) svängningar nu hade karaktären av svävningar, ömsom till- och avtog i styrka. För undvikande av ett samtidigt ljudande av de båda klockorna behövde man endast avlägsna den såsom interruptor tjänande klockans metallkupa.

E. Zusammenfassung.

1:o. Aus der Tatsache, dass die Wellenlänge der intensivsten Linien in den sogenannten optischen Resonanzspektren nie kleiner, aber oft grösser als die des erregenden monochromatischen Lichtes ist, scheint man schliessen zu können, dass wenn zwei Schwingungszentra mit einander gekoppelt sind, möglicherweise die grössere Eigenperiode des Systems, aber nicht die kleinere durch die Resonanzwirkung einer periodischen äusseren Kraft einsam (d.h. ohne merkliche Begleitung der anderen Eigenperiode) zur Geltung in der Sekundärstrahlung gebracht werden kann. Die von Wood und Dunoyer entdeckte, durch die D_2-Linie erregte, isochromatische Resonanzstrahlung des Natriumdampfes scheint demnach mit der von v. Geitler ausgesprochenen Hypothese kaum verträglich zu sein, nach der die beiden den Spektrallinien D_1 und D_2 entsprechenden Schwingungszentren des Natriumatoms mit einander gekoppelt seien, falls man nicht annimmt, dass die Koppelung sehr lose ist, in welchem Falle man aber, wie Wood und Dunoyer es getan haben, von derselben absehen kann.

2:o. Durch Versuche mit artifiziellen gekoppelten Systemen verschiedener Art (elektrische Resonatoren, Stimmgabeln, »sympatische» Pendel) sind in dieser Arbeit ein elektrisches, ein akustisches und ein mechanisches Analogon zu den optischen Resonanzspektren nachgewiesen worden. Wie bei der optischen Resonanzstrahlung machte sich auch bei diesen Versuchen eine Bevorzugung der grösseren Eigenperioden der gekoppelten Systeme geltend. Die im vorigen Moment gezogenen Schlussfolgerungen haben somit durch die betreffenden Versuche eine neue Stütze gewonnen.

Helsingfors, Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1915.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 7.

Om en på en användning av mikrofonen grundad mätningsmetod samt en apparat för försök angående ljudets styrka.

Av

Karl F. Lindman.

1. Medan ljudets tonhöjd och klangfärg redan sedan längre tider tillbaka varit föremål för omfattande undersökningar, har dess styrka eller intensitet först under de senaste årtiondena blivit av den experimentella forskningen uppmärksammad, och i själva verket besitter man icke ens ännu någon enkel och tillfredsställande metod att mäta ljudets styrka [1]). Orsaken härtill kan till en del sökas däri, att man i det vardagliga livet icke fäster så mycken uppmärksamhet på t. ex. det talade eller sjungna ordets styrka som på dess övriga kvaliteter [2]), men torde dock i främsta rummet bero på det ifrågavarande problemets svårighetsgrad, vilken betingas av skillnaden mellan subjektiv och objektiv tonstyrka ävensom av en samverkan av flere faktorer, såsom den ljudande kroppens massa och svängningsrörelsens hastighet [3]).

---

[1]) Jmf. J. H. Poynting och J. J. Thomson, Text-book of Physics, II, Sound, p. 8; 1906, ävensom F. Auerbach, Kultur d. Gegenwart, III, 1 (Physik), p. 85; 1914.

[2]) De i föreg. not först nämnda förff. framhålla, att om ljudkällor, sådana som mistsirenerna, vilkas huvudändamål är frambringandet av möjligast starkt ljud, komme i allmänt bruk, skulle en mängd metoder för mätning av ljudets styrka förmodligen snart se dagen.

[3]) Jmf. F. Auerbach på det i not 1 citerade stället.

Frågan har dock för närvarande erhållit en icke så alldeles ringa praktisk betydelse, alldenstund de enligt de modärna byggnadsmetoderna uppförda husen, i vilka väggar och golv hava en väsentligt mindre tjocklek än tidigare var brukligt, i hög grad lida av en dålig ljudisolation. Då man börjat söka efter medel att förhindra eller försvaga ljudöverföringen, har det framför allt gällt att kunna uppmäta ljudets intensitet och dymedelst undersöka olika ämnens ljuddämpningsförmåga. Man har för sådant ändamål speciellt betjänat sig av en av Sieveking och Behm[1]) införd metod, vilken baserar sig på tvenne lika stämda stämgafflars resonans, och på denna väg redan också uppnått rätt beaktansvärda resultat[3]). Några andra metoder, avsedda för rent vetenskapliga ändamål, ha även under senare år blivit utarbetade, ehuru de mestadels lida av olägenheten att vara mycket omständliga och därför rätt besvärliga[3]).

För försök rörande ljudets styrka är det av vikt att man icke blott förmår uppmäta ljudstyrkan utan även har att tillgå en ljudkälla av möjligast konstant verkan. Vid många undersökningar kan man nöja sig med momentana ljud, frambragta genom slag, i stället för utdragna toner. Vid några försök, som jag nyligen utfört, har jag betjänat mig av en enkel, elektromagnetiskt driven slagapparat och av en på en användning av mikrofonen grundad mätningsmetod, för vilka jag i det följande skall redogöra.

Emedan jag icke förut närmare sysselsatt mig med akustiska frågor, voro mig, då jag påbörjade dessa försök, de flesta av de metoder, varav man tidigare begagnat sig för mätning av ljudets styrka (och vilka icke heller omnämnas i sådana vidlyftiga läroböcker som t. ex. de av Jamin-Bouty, Wüllner, Violle, Müller-Pouillet, Poynting-Thomsom, m. fl.), även till sin princip obekanta. Ehuru

---

[1]) H. Sieveking u. A. Behm, Ann. d. Phys. *15*, p. 793; 1904.

[2]) En översikt av dessa finner man t. ex. i tidskriften »*Arkitekten*» (Helsingfors), mars 1911, p. 47—48.

[3]) En résumé av dessa metoder giver F. Auerbach i Band II av Winkelmann's Handbuch der Physik.

med fara att åtminstone delvis upprepa, vad andra gjort tidigare, syntes det mig vara av ett visst intresse att utan rådfrågande av speciallitteraturen genom experiment söka efter något förfarande, som kunde tillfredsställa åtminstone mindre långt gående anspråk. Att den för övrigt ganska nära till hands liggande mikrofonprincipen tidigare, ehuru på ett något annat sätt, blivit för ändamålet tillämpad, fann jag först, efter det jag redan för några mindre undersökningar gjort bruk av den nedan beskrivna, på denna princip grundade mätningsmetoden. Den väg, på vilken jag kom till denna metod, var också, såsom av det följande skall framgå, en annan än den av mina föregångare inslagna.

2. Vid mina undersökningar rörande elektriska vågor har jag ofta iakttagit, att om de ledningstrådar, som förena mätningsresonatorn med den vid försöken använda galvanometern, icke äro överallt lindade om varandra (eller omslutna av metallrör), utan någonstädes bilda en slinga, alstras genom vågornas inverkan på slingan en ganska betydande med galvanometern mätbar strömeffekt [1]). Det i hastig växling stadda elektromagnetiska kraftfältet inducerar i detta fall tydligen växelströmmar av mycket hög frekvens i galvanometerledningen, varigenom den i densamma inkopplade resonatorns termoelement uppvärmes, så att en likriktad termoelektrisk ström alstras, d. v. s. det nyssnämnda termoelementet tjänstgör därvid såsom en »ventil», förvandlande växelström till likström. Om man i galvanometerledningen inkopplar, förutom termoelementet, en telefon, kan man vänta sig en analog effekt, alstrad av de växelströmmar, som frambringas genom telefonmembranens svängningar och vilka — åtminstone i det fall, att ljudkällan icke befinner sig i omedelbar närhet av telefonen — äro alltför svaga för att kunna direkt uppmätas med de elektrodynamometrar, som hittills blivit konstruerade. Vid

[1]) En i en godtycklig punkt av den slutna galvanometerledningen fäst metalltråd, vars andra ända slutar fritt eller är förbunden med någon för vågornas inverkan utsatt metallisk kropp, åstadkommer en analog verkan som den ovannämnda slingan (jmf. K. F. L i n d m a n, »Über stationäre elektr. Wellen», Helsingfors 1901, p. 18).

användning av en *Broca*-galvanometer[1]), hos vilken ett utslag av 1 mm motsvarades av en strömstyrka av 1×10^{-9} amp., samt ett av mig vid försök med elektriska vågor ofta använt mycket känsligt termoelement erhöll jag på detta sätt, då jag med hög röst uttalade någon vokal omedelbart framför telefonen, ett utslag av högst 5 à 6 mm, vilken verkan tydligen var alltför ringa för det avsedda ändamålet. Förefintligheten av denna verkan visar emellertid att man genom användning av en telefon av väsentligt mindre eget ledningsmotstånd — den nu använda telefonens motstånd var mycket stort i jämförelse med galvanometerns och termoelementets — samt eventuellt en Paschen's galvanometer, vars känslighet är c:a 30 gånger så stor som en *Broca*-galvanometers[2]), sannolikt skulle kunna stegra den nämnda verkan så mycket, att en därpå baserad användning av telefonen såsom »fonometer» bleve möjlig. I saknad av en dylik galvanometer har jag dock icke kunnat experimentellt konstatera detta. En kombinering av telefonen med en i en Wheatstone's brygga inkopplad bolometer av lämplig konstruktion skulle möjligen även kunnat leda till ett bättre resultat, d. v. s. en väsentligt starkare verkan, än vad jag nu ernådde. Paalzow och Rubens[3]), vilka använt bolometern för mätning av elektriska vågors intensitet, hava i själva verket, såsom jag senare funnit, i förbigående även gjort ett dylikt försök med en telefon. Då en hornpipa bragtes att ljuda i närheten av telefonen, gav den av dem använda spegelgalvanometern ett utslag, varierande mellan c:a 20 och 200 skaldelar, beroende på storleken av telefonens eget ledningsmotstånd. För mätning av svagare ljud från en något avlägsnare ljudkälla var denna verkan tydligen ännu alltför liten. Det synes dock icke uteslutet, att redan den av mig använda *Broca*-galvanometern, vars känslighet var flere gånger större än den vid de sistnämnda försöken använda

---

[1]) *Journal de Physique* (3) *6*, p. 67; 1897.

[2]) Jmf. The Cambridge Scientific Instr. Company's katalog N:o 403, okt. 1913, p. 42.

[3]) A. Paalzow och H. Rubens, Wied. Ann. *37*, p. 529; 1889.

galvanometerns, skulle vid försök enligt bolometermetoden givit en i många fall tillräcklig verkan.

3. Dylika försök med bolometrar syntes mig emellertid — på grund av de för undvikande av yttre temperaturstöringar nödiga försiktighetsmåtten — alltför omständliga, varför jag tillsvidare tillgrep det närmare till hands liggande medlet att genom ljudvågornas inverkan på en mikrofon frambringa växelströmmar av större intensitet än de med telefonen erhållna. Jag använde för detta ändamål en av firman *L. M. Ericsson & C:o* i Stockholm (för ett speciellt ändamål) förfärdigad kolkornsmikrofon av stor känslighet, monterad på en fot av trä. Då det icke kunde komma ifråga att inkoppla det för mikrofonens verksamhet nödiga torrelementet i den till *Broca*-galvanometern förande ledningen, inkopplade jag mikrofonen och torrelementet ävensom ett reglerbart motstånd i den av klen tråd (i många varv) bestående primärledningen av en större ringformig transformator med järnkärna. Den av grövre tråd bestående sekundärledningen är hos denna transformator lindad i fyra varv kring primärledningen, vilka varv kunna användas antingen skilt för sig eller såsom förbundna med varandra. Till att börja med gjorde jag bruk av endast ett av dessa trådvarv, vars polklämmare därvid förbundos med *Broca*-galvanometern, i vars ledning även det tidigare nämnda termoelementet var inkopplat. Det visade sig då, att redan ganska svaga ljud (t. ex. en knäppning med fingren) på flere meters avstånd från mikrofonen alstrade mycket stora utslag hos den för objektiv avläsning inrättade galvanometern. Då jag upprepade gånger uttalade ett och samma ljud med såvitt möjligt samma styrka, var även utslaget [1]) närmelsevis detsamma. Känsligheten kunde ytterligare i hög grad stegras genom användning av två eller flere av de sekundära trådvarven hos transformatorn (vilka därvid kopplades efter varandra) eller genom minskning av motståndet i den primära ledningen. Känsligheten fick dock icke stegras över

[1]) På samma sätt som vid mina försök med elektriska vågor, observerade jag endast det första utslaget, d. v. s. avståndet mellan ljusvisarens jämviktsläge och den första vändpunkten på skalan.

en viss gräns, emedan galvanometerns rörliga systems jämviktsläge då blev oroligt. För stabiliteten av detta jämviktsläge var det även fördelaktigare att, i enlighet med vad som nyss nämndes, inkoppla mikrofonen i transformatorns av klenare tråd bestående ledning (vars motstånd då gjorde sig mera gällande i bredd med mikrofonens variabla motstånd) än att inkoppla den i den grövre ledningen.

Vid uttalandet av olika vokalljud observerade jag, att dessa påverkade mikrofonen högst olika. Medan *e*-ljuden gåvo ett utslag av närmare 100 mm, gav ett lika starkt uttalat *o* (svenskt uttal) knappast någon märkbar verkan, *a* ett utslag av 2 à 3 mm, *u* omkring 5 mm, *y* c:a 10 mm, *i* c:a 30 mm och *a* (slutet) 60 à 70 mm. Oberbeck[1]), som enligt vad jag sedermera funnit, även iakttagit en dylik resonansverkan hos mikrofonen (den mikrofon, han använde, bestod av tvenne mot varandra tryckande små kolstavar, monterade på en resonanslåda av trä; till hans mätningsmetod skola vi senare återkomma), fann tvärtom den svagaste verkan för vokalen *a* och den starkaste för *o* och *u* (tyskt uttal). Ljudtratten (och eventuellt även membranen) hos den av mig använda mikrofonen (till sin form överensstämmer denna tratt med de förut vanliga hos »väggtelefoner» fast monterade taltrattarna) befann sig tydligen närmelsevis i maximal resonans med munhålan vid uttalandet av vokalen *e* och följaktligen även med den ton, som är karaktäristisk för denna vokal. Genom försök med olika höga toner, alstrade medelst en labialpipa med förskjutbar kolv, har jag senare konstaterat, att mikrofonen verkligen reagerar olika på toner av olika höjd. En jämförelsevis stark verkan hade sålunda tonen *c''*, vilken, enligt vad Auerbach[2]) anför, utgör huvudtonen vid uttalandet av ett slutet *a*. Den för vokalen *e* karaktäristiska huvudtonen *c'''* kunde jag tyvärr icke frambringa med den nämnda labialpipan. Genom användning av olika stora trattar skulle man sannolikt kunna aptera kolkornsmikrofonen till resonator för godtyckliga toner.

[1]) A. Oberbeck, Wied. Ann. *13*, p. 222; 1881.

[2]) F. Auerbach, Winkelmann's Handb. d. Physik, II, p. 689; 1909.

4. Då en möjligast regelbundet funktionerande elektrisk ringklocka flere gånger å rad i oförändrat läge bragtes att ljuda, visade det sig, att de galvanometerutslag, som erhöllos efter det mikrofonen uppställts på den plats, den för tillfället intog, först minskades för att inom kort, d. v. s. redan efter några få utslag, bliva närmelsevis konstanta. Om försöken därefter avbrötos pa en stund, utan att mikrofonen därvid pa något sätt rubbades, gjorde sig vid förnyade försök en dylik först inträdande minskning av utslagen icke mera gällande. Genom varje förflyttning av mikrofonen rubbades sannolikt kolkornen i någon mån, varefter de genom ljudvågornas inverkan på mikrofonmembranen åter småningom (eller ganska snart) bragtes i stabila lägen.

Då vid ett försök med ringklockan galvanometertrådarnas ändor, som voro fästade vid transformatorns sekundärlednings polklämmare, bytt plats med varandra, observerade jag, att galvanometerns utslag nu voro av motsatt riktning mot förut, oaktat termoelementet bibehållit sin förra plats i galvanometerledningen. Genom att låta batteriströmmen, som genomgick mikrofonen och den primära ledningen, byta om riktning erhölls likaså ett galvanometerutslag åt motsatt håll mot förut. Den likström, som påverkade galvanometern, kunde sålunda icke hava alstrats enbart genom termoelementets uppvärmning. Efter att hava avlägsnat termoelementet från ledningen erhöll jag i själva verket även genom ljudets inverkan pa mikrofonen ett utslag, som till sin riktning överensstämde med de dessförinnan erhållna utslagen och till sin storlek icke heller mycket skilde sig från dem. En plötslig ökning av motståndet i den primära ledningen eller ett avbrytande av batteriströmmen verkade på likartat sätt som ljudet, varemot en minskning av nyssnämnda motstånd medförde en motsatt verkan, d. v. s. alstrade ett galvanometerutslag av motsatt riktning mot det av ljudet alstrade. Den ifrågavarande verkan av ljudet kunde endast förklaras därigenom, att mikrofonens ledningsmotstånd genom inverkan av ljudvågorna plötsligt ökades, varigenom inducerades en momentan likström i sekundärledningen, vilken gav upphov till galvanometerns

utslag. Jag hade härmed ånyo funnit den redan av mikrofonens uppfinnare Hughes[1]) upptäckta företeelsen, att mikrofonen genom ljudets inverkan erfor en konstant motståndsförändring vid sidan av de alternerande, vilken konstanta förändring därförinnan var mig obekant. Emedan verkan av termoelementet var ganska ringa i jämförelse med den av den nyssnämnda motståndsförändringen alstrade, gjorde jag sedan icke vidare bruk av termoelementet och undslapp därigenom dettas inverkan på galvanometervisarens noll-läge.

5. Oberbeck[2]), vilken, såvitt jag kunnat finna, är den första, som använt mikrofonen såsom fonometer, utgick från det Hughes'ska fenomenet såsom bekant och begagnade sig därav på det sätt, att han inkopplade mikrofonen i den ena grenen av en Wheatstone's trådkombination och mätte den av ljudvågorna alstrade förändringen av mikrofonmotståndets medelvärde[3]) genom en i den Wheatstone'ska bryggan inkopplad spegelgalvanometers utslag (i stället för de varaktiga utslagen avlästes endast de mot de förra proportionella stötartade första utslagen). Han fann genom teoretiska betraktelser dessa utslag inom vissa gränser proportionella mot den nämnda motståndsförändringen och denna åter proportionell mot ljudets styrka[4]).

Då mikrofonen vid den av mig använda försöksanordningen påverkas av ett momentant ljud (alstrat t. ex. genom

---

[1]) Hughes, Phil. Mag. *6*, p. 44—50; 1878.

[2]) A. Oberbeck, l. c.

[3]) Till denna motståndsförändring kommer dock även en genom självinduktionen alstrad momentan skenbar motståndsförändring, vilken Oberbeck icke synes hava beaktat.

[4]) G. Stern (Wied. Ann. *42*, p. 622; 1891), som, utgående från Oberbeck's försök, även begagnat sig av en mikrofon såsom fonometer, inkopplade denna jämte batteriet i den primära ledningen hos en gnistinduktor, vars interruptor urkopplats, och mätte de sekundära växelströmmarnas intensitet medelst en Giltay-Bellati's elektrodynamometer. Sambandet mellan dynamometerns utslag och ljudstyrkan lyckades han emellertid icke fastställa. Det av mig tillämpade förfarandet vid mikrofonens användning kan på sätt och vis betraktas såsom en kombination av Oberbeck's och Stern's metoder, men skiljer sig dock, såsom vi sett, i väsentliga avseenden från vardera.

en kropps slag mot en annan) eller av ett kontinuerligt av konstant styrka, är den av motståndsförändringen alstrade induktionsström, som ger upphov till galvanometerns utslag, av så kort varaktighet, att galvanometern tjänstgör såsom en ballistisk galvanometer [1]). Utslaget är då oberoende av den i förhållande till galvanometerns egen svängningstid (vid mina försök c:a 8 sek.) försvinnande lilla tid, induktionsströmmen varar, och proportionellt mot den genom galvanometern gångna elektricitetsmängden. Genom tidigare försök [2]) hade jag fastställt att proportionaliteten mellan *Broca*-galvanometerns första utslag och den elektromotoriska kraften gällde ända till utslag av c:a 50 skaldelar, varför vid större utslag särskilda mindre korrektioner måste anbringas. Den nyssnämnda elektricitetsmängden är å andra sidan under normala förhållanden (då kolkornen i mikrofonen antagit stabila lägen) åtminstone inom vissa gränser proportionell mot den motståndsförändring i transformatorns primärledning, som givit upphov till den sekundära induktionsströmmen, d. v. s. mot den av ljudet alstrade förändringen av mikrofonmotståndets medelvärde. Antaga vi nu i likhet med Oberbeck, att denna motståndsförändring är proportionell mot ljudets styrka, komma vi alltsa till den slutsatsen, att de av mikrofonen genom förmedling av transformatorn alstrade (korrigerade) galvanometerutslagen åtminstone inom vissa gränser äro proportionella mot ljudstyrkan, förutsatt att ljudet till sin art (sammansättning) icke undergår någon förändring (på grund av mikrofonens selektiva resonansverkan är denna sistnämnda förutsättning nödvändig).

För att denna slutsats emellertid skall hava någon bestämd innebörd och kunna prövas genom försök, måste begreppet ljudstyrka närmare preciseras. Vid sina teoretiska betraktelser utgick Oberbeck från den i fysiken vanliga

---

[1]) Vid Oberbeck's försöksanordning gav galvanometern ett konstant utslag, ehuru, såsom tidigare nämnts, endast det första mot det nyssnämnda proportionella utslaget avlästes.

[2]) K. F. Lindman, Finska Vet.-Soc:s Öfversigt, *51*, 1908—1909, A 5, p. 11.

föreställningen, att ljudstyrkan är proportionell mot kvadraten på ljudkällans och luftpartiklarnas svängningsamplituder. Vid sina försök angående styrkan av det ljud, som alstras genom en fallande kropps slag mot underlaget, adopterade han den inom psykofysiken då gällande grundsatsen, att styrkan av det ljud, som alstras på det nyssnämnda sättet, är proportionell mot den från en bestämd höjd mot ett bestämt underlag fallande kroppens vikt, vilket hans försök även närmelsevis syntes bekräfta (inom vissa gränser). Vid försök, som jag utfört med fallande kulor av olika vikt visade det sig, att klangfärgen av det genom stöten mot underlaget alstrade ljudet i någon mån var beroende av kulans vikt. Analoga iakttagelser torde förmodligen vara orsaken till att psykofysikerna senare något modifierat den nyssnämnda grundsatsen angående ljudstyrkan. Starke[1]), som under loppet av flere år utfört akustiska undersökningar i Wundt's psykofysiska institut i Leipzig, framhaller sålunda, att de ljud, som uppkomma, da tvenne olika stora kulor av samma ämne falla mot ett och samma underlag måste anses »alstrade på olika sätt», varemot de, som uppstå genom tvenne lika kulors fall, kunna anses »alstrade på lika sätt». Tvenne ljudretningar och följaktligen även de motsvarande ljudstyrkorna kunna enligt samma forskare endast då anses för objektivt lika, om fallkroppens vikt, fallhöjden och underlaget i vartdera fallet äro desamma. Falla n lika kulor från samma höjd samtidigt mot samma underlag, är enligt den andra av Starke antagna grundsatsen det därvid alstrade ljudets styrka n gånger så stor, som det av en enda kula alstrade ljudets[2]).

---

[1]) P. Starke, Philosophische Studien, herausg. v. W. Wundt, 3, p. 276; 1886.

[1]) »Der einzige Fall nun, in welchem mit Sicherheit zwei Schallreize objectiv gleich gesetzt werden können, tritt ein, wenn gleichzeitig Fallgewicht p, Fallhöhe h, und die Fallunterlage identisch sind; ferner aber ist, wenn n gleiche Kugeln p dieselbe Höhe h auf dieselbe Unterlage gleichzeitig hinabfallen, die Voraussetzung gegeben, dass die dadurch erzeugte Schallintensität $= ni$ ist, wenn die eines jeden den n componirenden Schalle $= i$ gesetzt wird» (P. Starke, l. c., p. 277).

Utan att ingå på frågan, om den så definierade ljudstyrkan är proportionell mot kvadraten på luftmolekylernas maximala elongation från jämviktsläget — en fråga, i vilken full klarhet icke ännu synes vara ernådd — är det tydligt, att man genom direkta försök kan undersöka, huruvida den tidigare dragna slutsatsen om ljudstyrkans och de av mikrofonen alstrade galvanometerutslagens proportionalitet äger sin giltighet, då man till grund för ljudstyrkans mätning lägger de nyssnämnda inom den experimentella psykologin antagna grundsatserna.

Vid de försök, jag för sådant ändamål utförde, begagnade jag mig av tvenne lika mässingskulor M_1 och M_2, vägande vardera 25,5 gr. Såsom underlag tjänade antingen en skiva av askträ av dimensionerna 35 cm, 24 cm och 2,5 cm eller en av gjutjärn av dimensionerna 30 cm, 10 cm och 1,1 cm. Den förra vilade i något lutande ställning på fyra under dess hörn placerade stycken av gummi, vilka i sin tur lågo på den med tjock filt beklädda horisontella ytan av ett massivt trästativ. Då de i närheten av skivans mitt nedfallande kulorna återkastades ett stycke i sned riktning, föllo de på ett på träskivans ena sida lagt filtstycke, varigenom uppkomsten av ett på mikrofonen verkande nytt ljud förhindrades. Järnskivan, som var betydligt smalare än träskivan, kastade kulorna så mycket åt sidan, att de därvid föllo på ett bredvid skivan befintligt underlag av bomull. Kulorna uppburos före fallrörelsen av en fallbrygga (en tvåarmig hävstång av trä), som vid försöket hastigt nedfälldes, varvid noga tillsågs, att vardera kulan, vare sig den föll ensam eller tillsammans med den andra kulan, träffade underlaget i en och samma punkt. För underlättande härav fixerades kulornas utgångslägen med tillhjälp av en av ett särskilt stativ uppburen horisontell arm, mot vilken kulorna hållos tryckta i bestämda på armens undre sida befintliga små urgröpningar. Fallhöjden var vid dessa försök = 15 cm och mikrofonens avstånd från underlagen omkring 2 m. En serie av observationer äro i den ordning, dessa gjordes, anförda i tabell I. (Galvanometerutslagen äro här korrigerade [jmf. sid. 9]).

Tabell I.

Underlag	Fallkropp	Galvanometerns utslag i mm	Medeltal
Skiva av ask . .	M_1	55	58
		59	
		60	
		57	
»	M_2	61	60
		56	
		59	
		63	
»	$M_1 + M_2$	121	117
		115	
		117	
		114	
»	M_1	62	59
		58	
		56	
		61	
Skiva av järn . .	M_1	25	25
		27	
		23	
		25	
»	M_2	26	26
		27	
		22	
		28	
»	$M_1 + M_2$	50	49,5
		55	
		45	
		48	
»	M_2	22	26
		26	
		29	

Galvanometerutslagens proportionalitet mot den av antalet lika kulor bestämda ljudstyrkan har genom dessa försök blivit ådagalagd. Ehuru de genom kulornas slag mot järnskivan alstrade ljuden påverkade örat vida starkare (ljudet var då nästan skärande gällt) än de ljud, som uppkommo genom fallen mot träskivan, voro dock, såsom man finner, galvanometerutslagen i det förra fallet betydligt mindre än i det senare. Mikrofonens selektiva resonans gjorde sig sålunda här mycket tydligt gällande.

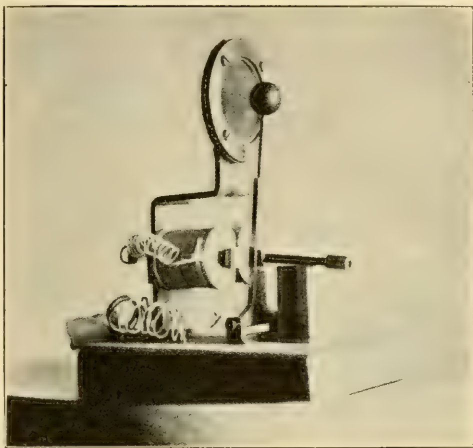


Fig. 1.

I sammanhang härmed utförde jag även en serie försök angående styrkan av det ljud, som alstrades då klot av olika vikt från olika höjder nedföllo på olika beskaffade underlag. För dessa försök, vilka hade ett annat ändamål än de nyss beskrivna, skall jag redogöra i en följande uppsats.

Till arten av det ljud, som alstras genom en elektrisk ringklocka, och dettas verkan på mikrofonen skola vi återkomma längre fram (se sid. 18).

6. Försöken angående det genom kulors slag mot elastiska skivor alstrade ljudet gåvo anledning till förfärdigandet av en apparat, hos vilken en vid ändan av en hävstång fästad kula av ebenholts med tillhjälp av en elektromagnet bringas att med konstant hastighet slå enskilda slag mot en cirkelformig skiva av glimmer. Apparatens konstruktion framgår av den fotografiskt tagna bilden i fig. 1. Glimmerskivan, som vid sin rand är fastskruvad i en fattning av mässing, från vilken den dock är isolerad genom en packning av mjukt papper (läskpapper), har en tjocklek av 0,5 mm, medan dess diameter (fattningens inre diameter) är

= 42 mm. Ebenholtskulans diameter är = 1,6 cm. Då den elektriska strömmen medelst en i närheten av galvanometerskalan befintlig strömnyckel slutes för ett ögonblick, slår ebenholtskulan mot glimmerskivan, varefter den pa bilden synliga horisontella arm, som är fast förbunden med den kulan uppbärande vertikala hävstången, vid kulans återkastning slår mot ett underlag av gummi. Om strömmen då blivit avbruten, vilket man vid användning av en med ett handtag försedd strömnyckel utan svårighet uppnår, dämpas hävstångens rörelse genom inverkan av gummiunderlaget så hastigt, att kulan icke mera slår mot glimmerskivan. Om man bortser från de efter mikrofonens inkoppling erhållna första galvanometerutslagen, vilka i likhet med de med en ringklocka erhållna (se ovan sid. 7) voro något variabla och större än de därpå följande, var det genom slagen mot glimmerskivan alstrade ljudets verkan på mikrofonen tämligen konstant (se närmare härom pa sid. 19). Genom förändring av den genom elektromagneten gaende strömmens styrka (vid de försök, jag hittills utfört, har jag använt en batterispänning, varierande mellan 2 och 10 volt, och därjämte haft ett reglerbart motstånd inkopplat i ledningen) kan man inom ganska vida gränser variera denna ljudstyrka. Emedan ljudet, såsom jag genom särskilda försök konstaterade, fortplantade sig starkast i de båda med glimmerskivans mittpunktsnormal sammanfallande riktningarna, var det lämpligast att uppställa mikrofonen så, att mittpunktsnormalen till dennas membran närmelsevis överensstämde med den nyssnämnda riktningslinjen. Allt för nära till ljudkällan fick mikrofonen dock icke befinna sig, emedan den till den förra hörande elektromagneten då alstrade störande induktionsströmmar i mikrofonledningen (såvida denna jämte mikrofonen icke genom ett metalliskt hölje var skyddad för störingar av denna art). Genom anbringande av ett stycke vadd mellan glimmerskivan och hammaren, varigenom ljudet fullständigt dämpades, kunde man lätt undersöka, huruvida någon dylik störing förelåg.

7. För att vid förefallande behov (vid en eventuell oregelbunden funktionering av strömnyckeln eller av slagapparaten eller vid användning av någon annan ljudkälla av mindre konstant verkan) kunna vara oberoende av ljudstyrkans konstans, begagnade jag mig av en anordning, analog med den, som jag tillämpat vid alla mina under senare år utförda försök med elektriska vågor [1]). Jämte den redan förut använda »mätningsmikrofonen» uppställdes en annan mikrofon av samma slag såsom standardinstrument i ett oföränderligt läge så, att de båda mikrofonerna befunno sig pa motsatta sidor om den nyssbeskrivna »akustiska oscillatorn», varvid standardmikrofonen genom förmedling av en särskild transformator (jag använde därvid en av mig för annat ändamål tidigare förfärdigad större ringformig transformator) förbands med en *Dubois-Rubens*' pansargalvanometer, vars utslag (I_2) kunde avläsas på samma skala som den med den andra mikrofonen förbundna *Broca*-galvanometerns utslag (I_1). Kvoten I_1/I_2 av tvenne samtidiga utslag av de båda galvanometrarna, vilkas magnetsystem hade i det närmaste, ehuru icke fullkomligt, lika stora svängningstider, var då oberoende av ljudstyrkans konstans, så länge de båda mikrofonernas lägen i förhållande till ljudkällan förblevo oförändrade, och erhöll man på detta sätt tillika ett prov på regelbundenheten av mikrofonernas verksamhet. I följande tabell anföres en serie enligt denna metod gjorda observationer (de efter mikrofonernas inkopplande erhållna första variabla utslagen ha icke antecknats):

---

[1]) Se det i not 2 på sid. 9 citerade arbetet.

Tabell II.

I_1 mm	I_2 mm	$100 \times \frac{I_1}{I_2}$
23	67	34
22	64	34
19	56	34
23	71	32
22	72	32
23	69	33
21	67	31
22	70	31
22	67	33

Den inbördes överensstämmelsen mellan värdena på uttrycket $100 \times I_1/I_2$, är, såsom man finner, ganska god och visar även den använda metodens fördel i ett sådant fall ($I_1=19$; $I_2=56$), då ljudstyrkan synbarligen var mindre än i de övriga fallen. Om man undantager det sistnämnda på någon tillfällighet beroende fallet, är emellertid den ifrågavarande överensstämmelsen knappast bättre än den, som de enskilda värdena på I_1 eller på I_2 sig emellan förete. De förhandenvarande avvikelserna synas därför i allmänhet huvudsakligen bero på mikrofonernas icke fullt konstanta verkan. Vid användning av den ifrågavarande akustiska oscillatorn synes alltså det kombinerade bruket av tvenne mikrofoner (resp. tvenne galvanometrar) i allmänhet icke erbjuda någon synnerlig fördel framom den enklare metoden med en enda mikrofon, förutsatt, att man icke har till sitt förfogande för ändamålet speciellt konstruerade mikrofoner av ännu väsentligt regelbundnare verkan än de här använda[1]). Genom omkastning av den till oscillatorn ledande elektriska strömmens riktning övertygade jag mig om att elektromagnetens remanenta magnetismen knappast märkbart inverkade på styrkan av det alstrade ljudet. Vid regel-

[1]) En sådan vore måhända den av Stern (se noten 4 på sid. 8) använda, som konstruerats efter en av Dr Milthaler (i Königsberg) given anvisning.

bundet på varandra följande observationer kunde man i varje fall bortse från de på detta sätt eventuellt alstrade störingarna.

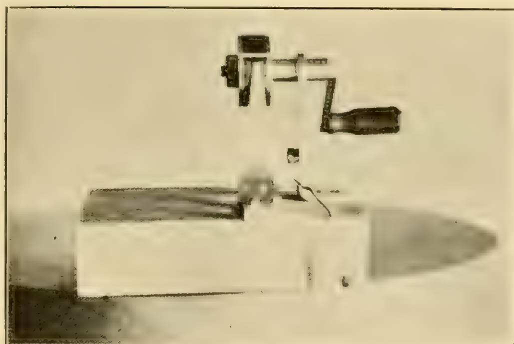


Fig. 2.

8. För att såvitt möjligt förebygga en genom olika långa strömslutningar alstrad inkonstant verkan av oscillatorn lät jag göra tvenne olika strömslutare. Hos den ena (fig. 2) bringas en i randen av ett vulkanithjul infälld lamell av nysilver i kontakt med en mot hjulet tryckande nysilverfjäder. Då den med hjulet förbundna veven kringvrides i något så när lika takt, slår oscillatorns hammare vid varje kontakt med (i det allra närmaste) samma styrka mot glimmerskivan.

En ännu konstantare verkan uppnådde jag med den

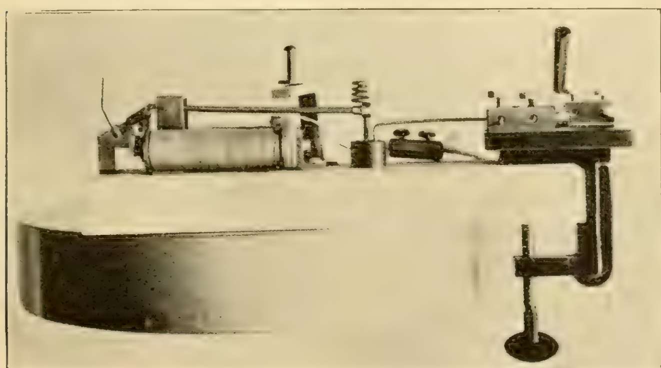


Fig. 3.

elektromagnetiskt drivna interruptor, som är avbildad i fig. 3. Då genom vridning av det i figuren mest till höger synliga handtaget den elektriska strömmen slutes, lyftes

ögonblicket därpå genom elektromagnetens inverkan den i ändan av en vinkelhävstång befintliga vertikala mässingsstav uppåt, vars undre i en platinaspets utlöpande del dessförinnan varit nedsänkt i kvicksilver. Strömmen avbrytes härigenom och, beroende på huru djupt under kvicksilverytan platinastiftet befunnit sig (genom vridning av den med gängor försedda staven kan detta djup lätt förändras) ävensom på den i ändan av hävstången anbragta belastningens storlek, har strömmen varat ett längre eller ett kortare ögonblick. En ovanom vinkelhävstångens horisontella arm anbragt »buffert» av gummi förhindrar det vid den vertikala armen fästade järnankaret att komma i beröring med elektromagnetens järnkärna. Vid ankarets rörelse emot elektromagneten nedfaller en i närheten befintlig lätt vridbar spärrhake (på bilden synlig mest till venster), varigenom vinkelhävstångens rörelse avstannar, innan platinastiftet åter hunnit komma i kontakt med kvicksilvret. Före varje observation har man endast att avbryta kontakten till höger och att genom ett grepp i spärrhaken låta platinastiftet sjunka under kvicksilverytan (ovanom denna har man helst ett lager av alkohol). — Denna strömslutningsapparat har den olägenheten, att den icke funktionerar alldeles ljudlöst, vilket dock icke inverkar störande, ifall mikrofonen ej är alltför nära till densamma (genom ett hölje av filt kan detta ljud för övrigt i tillräcklig grad dämpas). Genom ersättning av kvicksilverkontakten med en på lämpligt sätt konstruerad »knivkontakt», skulle för övrigt, såsom jag senare insett, den ifrågavarande strömslutningsapparaten kunna i någon mån förenklas och ljudstöringarna därjämte elimineras.

9. Vid användning av en elektrisk ringklocka såsom ljudkälla erhåller man ett ljud, som är sammansatt av talrika tätt på varandra följande klanger av avtagande styrka, alstrade genom den elektromagnetiskt drivna hammarens fortsatta slag mot klockan. Det resulterande ljudet utgör sålunda på sätt och vis en integraleffekt av de genom slagen alstrade klangerna, ehuruväl intet av dessa partialljud på långt när hinner upphöra, innan det avbrytes av det föl-

jande. Vid mätning av en elektrisk ringklockas ljudstyrka medelst mikrofonen lät jag klockan ljuda, tills galvanometerns ljusvisare nått sin första vändpunkt, varvid det salunda erhållna utslaget kunde tjäna såsom mått på ljudstyrkan [1]. Genom reglering av spänningen hos den fjäder, vid vilken den till klockan hörande hammaren är fästad, kan man uppnå en ganska konstant ljudstyrka. Såsom exempel härpå anföras i tabell II en med en dylik klocka vid kombinerad användning av tvenne mikrofoner erhållen observationsserie.

Tabell III.

I_1 mm	I_2 mm	$100 \times \frac{I_1}{I_2}$
20	34	59
21	36	58
19	34	56
17	30	57
17	30	57
18	32	56
15	27	56
17	31	55

Differenserna mellan de enskilda värdena I_1 eller I_2 äro visserligen något, men dock icke avsevärt mycket större än de mellan värdena på $100 \times I_1/I_2$. Vid många försök rörande ljudets styrka kan man sålunda ganska väl komma till rätta med en elektrisk ringklocka såsom ljudkälla, ehuru den tidigare beskrivna apparaten genom sin enklare

---

[1]) Vid mätning av de elektriska vågornas termoelektriska strömeffekt har jag städse förfarit på ett analogt sätt, i det att de primära urladdningarna, som äro sammansatta av talrika på varandra följande oscillatoriska urladdningar, fått fortgå under hela det första (mot vågornas intensitet proportionella) galvanometerutslaget.

och i allmänhet även regelbundnare verkan ofta är att föredraga [1]).

10. Utom för vissa vetenskapliga undersökningar kunna den mätningsmetod och den akustiska oscillator, varom här varit fråga, användas även vid en mängd akustiska demonstrationsförsök, av vilka några här må anföras [2]).

Mikrofonens resonansverkan vid uttalandet av olika vokaler och för toner av olika höjd har redan tidigare (sid. 6 och 13) omnämnts.

Att det genom slag mot en elastisk skiva alstrade ljudet fortplantar sig huvudsakligen i en mot skivan vinkelrät riktning kan, såsom även tidigare omnämnts, med lätthet demonstreras med tillhjälp av den ovan beskrivna oscillatorn. För samma ändamål kan man även helt enkelt göra bruk av en plan metallskiva, som man håller med ena handen och mot vars mitt man slår med en hammare. Vid försök med fallande kulor finner man även, att om den i lutande ställning befintliga yta av underlaget, som träffas av kulorna, är vänd emot mikrofonen, är ljudstyrkan mycket större än om samma yta är vänd ifrån mikrofonen. Fallförsök, som approximativt bekräfta galvanometerutslagens och ljudstyrkans proportionalitet kunna även med lätthet utföras (jmf. ovan sid. 11).

Placerar man ljudkällan (av vad slag den vara må) pa olika ställen i rummet så, att dess avstånd från mikrofonen blir oförändrat, finner man, att verkan på mikrofonen är störst, da »ljudstrålarna» träffa dennas membran eller det genom ljudtrattens rand gaende planet vinkelrätt.

[1]) I vissa fall, t. ex. om ljudkällan omgives av en antändbar eller explosiv gas, kan ringklockan på grund av gnistbildningen på strömmens avbrottsställe icke alls ifrågakomma såsom ljudkälla. För erhållande av ljud, som utbreder sig huvudsakligen i *en* riktning, kan man göra direkt bruk av den ovannämnda slagapparaten, varemot det ljud, som utgår från en elektrisk ringklocka, utbreder sig, såsom jag konstaterat, med tämligen lika styrka åt alla håll (i närheten av klockan finnas dock vissa ställen av minimal ljudstyrka).

[2]) Man måste självfallet vid dylika försök hava till sitt förfogande en tillräckligt känslig spegelgalvanometer, vars utslag projiceras på en för hela auditoriet synlig skala.

Omvänt kan man genom försiktig vridning av den på ett mjukt underlag vilande mikrofonen approximativt bestämma ljudets riktning.

Bringar man en större skiva av metall eller trä eller något annat för ljudet mindre väl genomträngligt ämne (t. ex. en sandpåse) mellan »oscillatorn» och mikrofonen (i närheten av den sistnämnda), försvagas verkan på mikrofonen betydligt (akustisk skärmverkan). Ett pappersblad »genomsläpper» däremot de akustiska vågorna tämligen oförsvagade. En tjock filt verkar likaså betydligt mindre försvagande än man skulle vänta sig.

Verkan av sfäriska eller paraboliska speglar kan även med lätthet demonstreras. Vid ett dylikt försök uppställde jag mikrofonen på c:a 5 m:s avstånd från oscillatorn, som därvid befann sig i brännpunkten av en sfärisk spegel av 50 cm:s vidd. Den med mikrofonen förbundna galvanometern gav då ett utslag av c:a 30 skaldelar, ifall mikrofonens tratt var vänd emot de ankommande ljudstrålarna, och icke ens 10 skaldelar, då tratten vänts at motsatt håll. Efter det en annan dylik sfärisk spegel blivit uppställd så, att mikrofonen utan förändring av dess senast nämnda läge befann sig vid spegelns brännpunkt, erhöllos galvanometerutslag, som gingo över hela skalan, d. v. s. större än 500 skaldelar.

Ställer man oscillatorn under recipienten till en luftpump, försvagas ljudet redan vid normalt lufttryck så starkt, att mikrofonen knappast alls reagerar på detta ljud, ehuru örat ännu mycket tydligt kan uppfatta det. Skillnaden mellan objektiv och subjektiv uppskattning av förändringen av ett ljuds styrka kan sålunda med lätthet demonstreras. Ifall recipienten icke alldeles lufttätt vilar på »tallriken», utan på något ställe hålles skild från denna medelst en mellan båda lagd metalltråd, är verkan på mikrofonen betydligt starkare, beroende på att den inre luften i detta fall direkt kommunicerar med den yttre.

För att leda det från oscillatorn utgående ljudet genom ett rör kan man förfara sålunda, att man placerar oscillatorn på ett underlag av vadd inom en i vågrät ställning uppburen luftpumpsrecipient och tillsluter dennas öppna del medelst

ett med en rund öppning försett lock av glas eller trä. Genom nämnda öppning har man dessförinnan (med användning av bomullspackning) infört den ena med en tratt förlängda ändan av det rör, genom vilket man vill leda ljudet. Uppställes mikrofonen mitt framför den öppna rörändan, reagerar den betydligt starkare än om den med bibehållande av avståndet från samma rörända oförändrat förskjutes åt sidan. Tilltäppes röränden med bomull, upphör all verkan på mikrofonen. Andra ämnens relativa ljuddämpningsförmåga kan på likartat sätt demonstreras eller undersökas.

Placerar man mikrofonen på ena sidan om röret på så långt avstånd från dettas öppna ända, att någon verkan icke mera är märkbar, kan man medelst en större plan metallspegel, som uppställes i närheten av röränden, demonstrera ljudets reflexion från den plana spegelytan och därvid även approximativt påvisa giltigheten av de vanliga reflexionslagarna. Man kan, om man så vill, därvid även leda det från spegeln reflekterade ljudet genom ett längre rör, vid vars bortre ända mikrofonen är uppställd. — Med användning av den sistnämnda försöksanordningen skulle ljudvågornas brytning sannolikt även kunna påvisas, ehuru jag tillsvidare icke gjort några dylika försök.

Résumé.

11. Während die Tonhöhe und Klangfarbe des Schalles schon seit längeren Zeiten eingehend untersucht worden sind, ist die Stärke oder Intensität desselben erst während der letzten Jahrzehnte Gegenstand experimenteller Forschung gewesen, und in der Tat besitzt man noch kleine einfache und befriedigende Methode zum Messen der Schallstärke. Messungen dieser Art haben aber gegenwärtig auch eine nicht so geringe praktische Bedeutung gewonnen, indem es zum Beispiel gilt, Mittel gegen die überaus schlechte Schallisolation der modernen Gebäude aufzufinden.

Nach mehrenre Versuchen, bei denen ein Telephon

nebst einem damit verbundenen als elektrisches Ventil dienenden Thermoelement als Phonometer benutzt wurde und welche eine zu schwache Wirkung ergaben, wurde ein Mikrophon als Schallempfänger in der Weise benutzt, dass es mit der Primärleitung einer grösseren ringförmigen Transformator verbunden wurde, während die Sekundärleitung dieses Transformators mit einer *Broca*-galvanometer in Verbindung stand. Schon sehr schwache Schalle erzeugten dann grosse gleichgerichtete Galvanometerausschläge, und durch besondere Versuche konnte festgestellt werden, dass diese Ausschläge der Schallstärke proportional waren. — Das Mikrophon ist auch früher, wie der Verf. erst nach seinen oben erwähnten Versuchen wahrgenommen hat, von Oberbeck und Stern zum Messen der Schallstärke benutzt worden, obwohl die von diesen Forschern angewandten Messungsmethoden von der vom Verf. benutzten wesentlich verschieden waren (so weit als zu quantitativen Messungen kam der letztere von ihnen übrigens nicht).

Um eine Schallquelle von konstanter Stärke zu erhalten, wurde ein besonderer akustischer Oszillator konstruiert, dessen wesentlicher Teil eine Glimmerscheibe ist, auf deren Mitte ein elektromagnetisch getriebener mit einer Ebenholzkugel endigender Hammer einzelne Schläge von konstanter Stärke schlägt. Zum Erzeugen dieser konstanten Wirkung wurden zwei spezielle Strominterruptoren konstruiert.

Um auch von einer inkonstanten Schallquelle Gebrauch machen zu können, wurden bei einigen Versuchen zwei Mikrophonen, ein Messungs- und ein Standardmikrophon, benutzt, die mit je einem Transformator und je einem Spiegelgalvanometer verbunden waren. Die Quotienten der gleichzeitigen Ausschläge dieser Galvanometer waren dann, wie bei der entsprechenden vom Verf. beim Messen der Intensität elektrischer Wellen benutzten Messungsmethode, bei unveränderter Konfiguration der Schallquelle und der beiden Mikrophonen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler konstant.

Am Ende der Arbeit wird über verschiedene Demonstrationsversuche berichtet, die mit Hilfe der oben erwähnten Messungsmethode und des »akustischen Oszillators» ausgeführt werden können.

Helsingfors, Physikalisches Insitut, im Juli 1915.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 8.

Om intensiteten av det genom kroppars stöt alstrade ljudet

av

Karl F. Lindman.

A. Översikt.

1. För att pröva, i vad mån Weber's psykofysiska grundlag gäller för hörselförnimmelserna, har man i den experimentella psykologin gjort bruk av det ljud, som alstras genom fallande kulors slag mot fallunderlaget. Antager man, att ljudstyrkan är proportionell mot den fallande kulans vikt P och mot en potens ε av fallhöjden h, uttryckes den mot ljudstyrkan proportionella retningen R av hörselorganet genom likheten

I) $$R = cPh^{\varepsilon},$$

där c betecknar en konstant faktor. Om man gradvis ökar P eller h så mycket, att örat nätt och jämt kan uppfatta en stegring av den ursprungliga ljudstyrkan, och betecknar de motsvarande värdena på de i den nyssnämnda formeln ingående variabla kvantiteterna med R_1, P_1 och h_1, bör enligt Webers lag »den relativa minimala retningsdifferensen» $\frac{R_1 - R}{R}$ och följaktligen även förhållandet $\frac{R_1}{R} = \frac{P_1}{P}\left(\frac{h_1}{h}\right)^{\varepsilon}$

hava ett konstant värde, huru stor retningen R än må vara. Riktigheten härav har även bekräftats av Volkmann[1]), Nörr[2]), Vierordt[3]), Wundt[4]) och dennes elever (Tischer[5]), Starke[6]), Merkel[7])), varvid man för förhållandet R_1/R erhållit ett värde = c:a $^4/_3$. Detta förhållande är dock beroende av ljudets art, i det att det, såsom Wien[8]) sedermera påvisat, är gynnsammare (mindre) för toner än för momentana ljud. Även för samma toner gäller enligt Wien den Weber'ska lagen endast närmelsevis, i det att det nämnda förhållandet har ett maximum för en medelstyrka av den ifrågavarande tonen.

2. För prövningen av den Weber'ska lagen är det tydligen likgiltigt, vilket värde exponenten ε har, blott uttrycket $\frac{P_1}{P}\left(\frac{h_1}{h}\right)^\varepsilon$ vid variation av kulans vikt och fallhöjden under för övrigt oförändrade förhållanden förblir konstant. I fysikaliskt avseende är det däremot av vikt att känna värdet på ε, i det att enligt den vid uppställandet av formeln 1) gjorda förutsättningen uttrycket Ph^ε utgör ett relativt mått på ljudstyrkan. Vore ε speciellt = 1, skulle detta innebära, att ljudstyrkan vore proportionell mot den fallande kulans energi (Ph).

De första försöken angående styrkan av det genom fallande kroppars stöt mot underlaget alstrade ljudet anställdes, enligt vad Auerbach[9]) uppgiver, av Schaf-

---

[1]) Se G. Th. Fechner, Elemente der Psychophysik I, p. 176—178; 1860.

[2]) C. Nörr, Zeitschrift f. Biologie **15**, p. 297; 1879.

[3]) K. Vierordt, Zeitschr. f. Biologie **17**, p. 361; 1881 — **19**, p. 101; 1883. — Wied. Ann. **18**, p. 471; 1883. — **21**, p. 509; 1884.

[4]) W. Wundt, Wied. Ann. **18**, p. 695; 1889.

[5]) E. Tischer, Wundt's Phil. Stud. **1**, p. 495; 1883.

[6]) P. Starke, Wundt's Phil. Stud. **1**, p. 264; 1886.

[7]) J. Merkel, Wundt's Phil. Stud. **4**, p. 117 och 251; 1887 (avvikande från sin föregångare, antager Merkel ljudstyrkan icke vara proportionell mot Ph^ε utan *lika med* uttrycket $P^\eta h^\varepsilon$, varvid η och ε på grund av inträdande energiförluster städse äro < 1).

[8]) M. Wien, Wied. Ann. **36**, p. 843; 1889; Phys. Zeitschr. **4**, p. 69 1902.

[9]) F. Auerbach, Winkelmanns Handbuch d. Physik II, p. 232 (1909).

häutl[1]) år 1855. Han lät kulor av kork eller bly falla på en glasskiva och förändrade därvid kulornas vikt eller fallhöjd, tills ljudet i jämförelse med det, vars styrka skulle mätas, var mycket starkt eller mycket svagt, och tog sedan medeltalet av vikterna eller av fallhöjderna. Av dessa försök, som dock tydligen icke kunna tillmätas någon egentlig beviskraft, trodde han sig finna, att ljudstyrkan, i överensstämmelse med vad han även teoretiskt fann antagligt, vore proportionell mot rörelsekvantiteten före stöten och således även proportionell mot kvadratroten ur fallhöjden, d. v. s. exponenten ε i formeln I) vore enligt Schafhäutl $= 0{,}5$. Fechner[2]) uttalade emellertid kort därpå, att denna slutsats icke kunde vara riktig, i det att ljudstyrkan enligt hans åsikt måste vara proportionell mot fallhöjden själv ($\varepsilon = 1$). Vierordt (l. c.), som sedermera anställde försök enligt den på sid. 1 antydda psykofysiska »minimaländringsmetoden», fann dock, att Schafhäutl's slutsats bättre än Fechner's motsvarade verkligheten. Av sina första försök slöt han, att ε vore närmelsevis $= 0{,}5$. Senare (se den på sid. 2 citerade avhandlingen av år 1883) erhöll han dock något litet större värden, nämligen i medeltal c:a 0,6. Han experimenterade därvid med blykulor, som nedföllo på en skiva av zink eller av järn samt med järnkulor på fallunderlag av järn eller

---

[1]) E. Schafhäutl, Münch. Abh. 7, p. 499 (1855), citerad enligt Auerbach, l. c. och Fechner, l. c. (p. 179).

[2]) G. T. Fechner, Elemente der Psychophysik I, p. 179 och 180 (1860). Hans tankegång framgår bäst av följande citat (p. 180): »die Stärke des Schalles ist proportional dem Quadrate der Schwingungsamplitude des schallenden Körpers; die Schwingungsamplitude des schallenden Körpers ist (nach bekannten Formeln) proportional der Geschwindigkeit, mit der die Teilchen durch ihre Gleichgewichtslage durchgehen, d. i. derselben, mit der sie daraus entfernt werden. Diese steht in zusammengesetztem Verhältnisse der Geschwindigkeit, mit welcher der fallende Körper auftrifft, und seines Gewichtes. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Körper auftrifft, d. i. die Endgeschwindigkeit seines Falles, ist nach den Fallgesetzen proportional der Quadratwurzel der Fallhöhe. Mithin ist das Quadrat dieser Endgeschwindigkeit proportional der Fallhöhe, mithin ist auch das Quadrat der Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen aus der Ruhelage entfernen, u. s. f. proportional dieser Fallhöhe.»

skiffer och erhöll genom de motsvarande fyra försöksserierna följande värden på ε:

$$0{,}660;\ 0{,}633;\ 0{,}574;\ 0{,}548.$$

Avvikelserna från medelvärdet (0,6037) äro, såsom man finner, icke så alldeles obetydliga, ehuru man å andra sidan på grund av variationerna i materialets beskaffenhet och kulornas storlek knappast kunnat vänta sig någon bättre överensstämmelse. »Vid användning av fallkulor av ett och samma material och en underlagsskiva av bestämt material och bestämd storlek (vikt) förändrade sig värdet på ε antingen endast måttligt eller i andra fall icke märkligt, da fallkulornas vikt [1]) ökades, medan det å andra sidan under alla omständigheter icke (märkligt) förändrades vid variabla fallhöjder.» Av dessa försök, som enligt vad Vierordt uttryckligen framhåller, anställts för det praktiska ändamålet, att finna de normer, på vilka mätningen av ljudets styrka kunde baseras, slöt Vierordt, att »det gives ett allmänt mått för ljudstyrkan». Försök, som Vierordt sedan ytterligare utförde med en »fallpendel» [2]), syntes även bekräfta denna slutsats (han erhöll på denna väg $\varepsilon = 0{,}615$).

Kort efter det Vierordt's första denna sak rörande arbete sett dagen, offentliggjorde Oberbeck [3]) en undersökning, vilken skilde sig från Vierordt's och alla andra forskares på detta område däruti, att ljudstyrkan här för första gången uppmättes enligt en objektiv metod (grundad på en användning av mikrofonen såsom fonometer). De värden på ε, som Oberbeck erhöll, överensstämma, märkligt nog, ganska nära med de av Vierordt seder-

---

[1]) Försöken med kulor av samma ämne men av olika kaliber försvårades därigenom, att, såsom Vierordt framhåller (se Wied. Ann. **18**, p. 473; 1883) en förändring av kulornas kaliber medförde en förändring av ljudets klangfärg. En ökning av fallkroppens vikt om mer än det dubbla ansåg han därför icke rådlig.

[2]) K. Vierordt, Wied. Ann. **21**, p. 509; 1884.

[3]) A. Oberbeck, Wied. Ann. **13**, p. 222; 1881.

mera funna. Såsom fallunderlag använde han den ena sidoväggen (30 cm lång, 24 cm bred och 1 cm tjock) av en trälåda. För fallkulor av bly fann han $\varepsilon = 0{,}629$ à $0{,}698$, för kulor av sten $\varepsilon = 0{,}656$. Mot kulornas vikt var ljudstyrkan i det närmaste proportionell (vid en större ökning av vikten ökades ljudstyrkan dock något långsammare än vikten.)

På grund av dessa Vierordt's och Oberbeck's försök såg sig även Fechner[1]) nödsakad att övergiva sin tidigare ståndpunkt i denna fråga, framhållande därvid, att det icke, såsom han tidigare ansett, vore alldeles självklart, att då kulan under meddelande av sin levande kraft åt underlaget försätter detta i svängningar och dessa genom luften fortplantas till örat, en mot kulans energi proportionell levande kraft på dessa omvägar når örat.

3. Frågan upptogs emellertid även av Wundt, på vars psykofysiska laboratorium i Leipzig flere omfattande undersökningar rörande densamma — närmast för prövning av den Weber'ska lagen — blevo utförda. Den första av dessa utfördes (under Wundt's ledning) av Tischer (l. c.), vilken därvid kom till det resultat, att ε icke, såsom man dittills ansett, är oberoende av de absoluta värdena på den fallande kulans vikt och fallhöjden (P och h i formeln I sid. 1), utan växer (icke obetydligt), då dessa kvantiteter ökas, samt att ε även är beroende av fallunderlaget. En specialberäkning av ε för de använda fallhöjderna och vikterna utvisade dock, att den Weber'ska lagen gällde även under dessa omständigheter. Exponenten ε:s variabla karaktär bevisade enligt Tischer (och Wundt), att det *icke* finnes något allmänt mått för ljudstyrkan och att därför varje psykofysisk undersökning måste föregås av en empirisk bestämning av de använda ljudstyrkorna.

Någon egentlig beviskraft ville Vierordt emellertid icke tillerkänna dessa Tischer's försök, då han i ett av sina ovannämnda arbeten (det av år 1883) tog dem till tals. Utom att enskilda till samma försöksserie hörande

---

[1]) Se Fechner, Revision der Hauptpunkte der Psychophysik, (Leipzig 1882), p. 371.

observationer, enligt vad Vierordt vid en granskning av Tischer's försök fann, ofta stodo i strid med varandra, förekommo fall, då ε enligt dessa försök vore t. o. m. >1. Det sistnämnda ($\varepsilon>1$) fann Vierordt omöjligt, emedan han ansåg det lika betydande med att den akustiska energin i ett sådant fall vore större än den fallande kroppens energi (Ph). Det är dock tydligt, att Vierordt i sistnämnt avseende for vilse, ehuru detta icke synes hava blivit uttryckligen påpekat i den diskussion, som sedermera fördes i denna fråga (se nedan). Om nämligen ε vore $= 1$, skulle detta icke, såsom Vierordt förmenade, innebära, att den fallande kulans levande kraft »fullständigt skulle omsättas i akustiskt verksam rörelse»[1]), utan endast (såsom av likheten I, sid. 1, framgår), att intensiteten av det genom stöten alstrade ljudet skulle vara proportionell mot kulans energi före stöten. Av denna energi bibehåller kulan till följd av återkastningen en del i form av mekanisk energi, medan en annan del direkt övergår i värme (hos kulan och underlaget). Endast den återstående delen, som i allmänhet i förhållande till de båda nyssnämnda torde vara av ganska ringa storlek, övergår i akustiskt verksam svängningsrörelse. Man kan nu mycket väl tänka sig, att under gynnsamma förhållanden proportionen mellan dessa tre delar av fallkroppens energi är konstant och således oberoende av fallhöjden, i vilken händelse man har $\varepsilon = 1$. Under mindre gynnsamma förhållanden kan däremot den ifrågavarande proportionen förändras med fallhöjden (möjligen även med kulans massa), i vilket fall ε är $\gtrless 1$ och på samma gång möjligen även beroende av fallhöjden och kulans massa. I någon strid med energiprincipen står Tischer's försöksresultat ($\varepsilon>1$) sålunda icke. Sambandet mellan ljudstyrkan i och kulans energi Ph kan, såsom Wundt[2]) i sitt svar

---

[1]) Se Vierordt, Wied. Ann. **13**, p. 472; 1883. Vierordt (liksom även Fechner och flere andra) begick synbarligen oegentligheten att anse ljudstyrkan *lika med* uttrycket Ph^{ε}, mot vilket den i allmänhet endast kan vara proportionell.

[2]) W. Wundt, l. c., p. 697.

på V i e r o r d t's kritik av T i s c h e r's försök anmärkte, analytiskt uttryckas genom likheten

$$\text{II)} \qquad i = \frac{k}{n} Ph,$$

i vilken k är en vid alla förändringar av P och h oföränderlig konstant och n ($> k$) en mot den genom deformationerna och den elastiska återkastningen alstrade energiförlusten proportionell faktor. Det kan härvid förekomma, att även n är en konstant (lika betydande med att ε i formeln I är $= 1$). Det är vidare tänkbart, ehuru, såsom W u n d t säger, icke sannolikt, att n vid variationerna av P förblir konstant men förändras med h t. ex. så, att den hela tiden förblir proportionell mot $\sqrt{h}$, i vilket fall det av S c h a f h ä u t l och V i e r o r d t ursprungligen uppställda måttet för ljudstyrkan ($i = P\sqrt{h}$) vore riktigt. Slutligen är det ännu möjligt, att n på ett mindre enkelt sätt beror av P och h. Även i detta sistnämnda fall kan man, om man vid tvenne sammanhöriga försök med vikterna P och p och fallhöjderna h och H resp. funnit ljudstyrkorna lika, uppställa en ekvation

$$\text{III)} \qquad Ph^{\varepsilon} = pH^{\varepsilon},$$

och ur denna beräkna exponenten $\varepsilon \left(= \frac{\log (P/p)}{\log (H/h)} \right)$, som därvid kan vara $\gtreqless 1$.

Sammanfattande resultaten av de i hans laboratorium dittills utförda försöken, framhåller W u n d t, att man beroende på underlagets beskaffenhet (fallkulorna voro städse av bly) har att skilja mellan fyra olika fall: 1:o deformationen (hos kulan) och den elastiska tillbakakastningen äro båda försvinnande små; ε är då konstant och i det närmaste $= 1$; 2:o deformationen är liten men den elastiska återkastningen stor; ε förblir även då i det närmaste konstant och närmar sig värdet 1 (vid större höjder och vikter ökas dock ε något litet med P och h); 3:o deformationen och återkastningen äro båda av märklig storlek; ε är då

städse < 1 och ökas icke obetydligt med såväl P som h; 4:o deformationen är betydande men tillbakakastningen försvinnande liten; ε är då i allmänhet ännu mindre än i föregående fall och föränderlig på likartat sätt som i detta. Wundt slöt härav, att den elastiska återkastningen motsvarades av en närmelsevis konstant och kulans deformation av en föränderlig energiförlust, varvid den sistnämnda i allmänhet ökades hastigare med h än med P. Att Vierordt funnit ε oberoende av h söker Wundt förklara därigenom, att fallhöjden vid den förstnämndes försök städse var mycket liten. Det synes mig emellertid, som om det här icke så mycket skulle komma an på de använda fallhöjdernas absoluta storlek (differensen mellan det största och det minsta värdet på h) som på deras storleksförhållande. Vid Vierordt's försök varierades fallhöjden i regeln mellan 0,5 och 5 cm (undantagsvis användes även betydligt större fallhöjder), vid de av Wundt ledda försöken mellan 10 och 100 cm. Förhållandet mellan de vanliga största och minsta fallhöjderna var sålunda i vartdera fallet lika. På grund av den större svårighet, varmed den exakta bestämningen av mindre fallhöjder är förbunden, skulle man snarare vänta sig större avvikelser hos de av Vierordt erhållna värdena på ε, än hos de av Tischer erhållna, vilket dock icke var fallet. Emedan å andra sidan (såsom jag konstaterat) de minsta tillfälligheter, t. ex. den obetydligaste förändring av den punkts läge, i vilken kulan träffar underlaget, en roterande rörelse hos kulan m. m., kunna åstadkomma en betydande förändring av ljudstyrkan, synas mig försöken med större fallhöjder, vid vilka dessa tillfälligheter vida mer spela in än vid användning av små fallhöjder, icke tillförlitligare än de med små sådana, förutsatt att höjdbestämningen vid dessa sistnämnda är tillräckligt noggrann. Att Tischer och Wundt funno ε i högre grad bero av fallkulornas vikt (P), än vad Vierordt funnit, ansåg Wundt ävenledes bero på att Vierordt vid sina försök alltför litet varierat värdet på P. Emellertid medgiva även Wundt och Tischer, att ljudets klangfärg rätt betydligt förändrades med P (»der Schall der kleineren

Kugel ist spitzer und höher, der der grösseren breiter und tiefer») och att denna omständighet verkade störande vid den subjektiva intensitetsjämförelsen. Vierordt synes därför, såsom även i not 1 på sid. 6 redan påpekats, hava haft fullt skäl till att på det sätt, han gjorde, begränsa variationen av *P*. Wundt drager av sina och Tischer's försök den slutsatsen, att vid användning av relativt hårda underlag, sådana man för undvikande av alltför stora energiförluster vanligen måste välja, samt fallkulor av bly, vilka han på grund av viktskorrektionens lätthet särskilt rekommenderar, de gränser, inom vilka ε förblir närmelsevis konstant, äro så trånga, att man vid fonometriska försök städse skall vara tvungen att basera dessa på en förut fastställd empirisk tabell för ljudstyrkan.

4. På grund av motsägelsen mellan de resultat, till vilka de olika forskarne hittills kommit, samt den bristfällighet, den vid dessa undersökningar tillämpade försökstekniken i flere punkter företedde, underkastades frågan i Wundt's laboratorium ytterligare en grundlig undersökning, vilken utfördes av Starke (l. c.) under loppet av åren 1883—1885. Starke påvisade därvid bl. a., att den av Vierordt och av Tischer använda s. k. minimaländringsmetoden av nämnda forskare blivit på ett oriktigt sätt tillämpad, i det att båda inskränkt sig till att vid sina försök åstadkomma subjektiv likhet mellan tvenne ljudstyrkor i ett enda godtyckligt ögonblick, vilket, enligt vad Starke fann, lätt ledde till oriktiga resultat och i huvudsak förklarade olikheten mellan Vierordt's och Tischer's slutsatser [1]). Starke utarbetade därför en ny undersök-

---

[1]) Det visade sig nämligen, att det alls icke var likgiltigt, om det konstanta normalljudet föregick eller om det efterföljdes av det variabla jämförelseljudet. Till förklaring härav säger Starke (l. c., p. 290): »Erfolgt nun die Urtheilsfällung gleich nach dem Eintreten des zweiten Reizes, so wird letzterer mehr nach seiner unmittelbaren Intersität aufgefasst, während der erste Schall dann nur noch im Blickfeld des Bewusstseins befindlich ist und also nur als Erinnerungsbild mit dem zweiten Schall verglichen wird. Da aber das Erinnerungsbild im Vergleich zum unmittelbaren Eindruck eine geringere Intensität besitzt, so muss sich der Ein-

ningsmetod, enligt vilken det nämnda felet eliminerades därigenom, att det konstanta normalljudet vid en försöksserie föregick och vid den därpå följande efterföljdes av det variabla jämförelseljudet. Vid försök med blykulor, som föllo på ett polerat ekbräde, visade det sig, att såväl kulorna som brädet tämligen starkt deformerades, vilket hade till följd en betydande förändring av ljudets klangfärg. Försöken upprepades därför senare med stålkulor och ett av ett ebenholtsbräde bestående underlag, i vilket fall de nämnda deformationerna i väsentlig grad minskades (endast underlaget erhöll därvid mindre varaktiga deformationer). För åstadkommandet av kulornas fall från bestämda utgångslägen utan begynnelsehastighet användes en av Wundt konstruerad elektromagnetisk fallapparat [1]). Byggande på en av Vierordt gjord iakttagelse, att tvenne lika fallkroppar (»fallpendlar»), som samtidigt falla i närheten av varandra på samma fallunderlag, alstra ett ljud av samma klangfärg som det genom den ena kroppens fall alstrade ljudets, förutsatte Starke, att styrkan av det ljud, som alstras, då *n* lika kulor från samma höjd samtidigt falla på ett och samma underlag, är proportionell mot kulornas antal. I stället för att variera fallkroppens massa genom användning av olika stora kulor, vilket skulle haft en förändring av ljudets klangfärg till påföljd, begagnade sig Starke i enlighet därmed av flere från samma höjd samtidigt fallande lika kulor. Med det sålunda erhållna normalljudet jämfördes det av en enda sådan kula vid olika fallhöjder alstrade ljudet. Jämte det dessa med stor omsorg utförda försök inom vida gränser bekräftade den Weber'ska lagen, ledde de till det resultat, att *ljudstyrkan* under

---

fluss der Zeitfolge dahin geltend machen, dass der zweite Schall überschätzt wird. Hierzu könnte als weiterer Grund noch die physiologische Nachwirkung der Erregung hinzukommen.»

[1]) Tidigare hade man för detta ändamål nöjt sig med vida enklare inrättningar, i det att t. ex. Tischer helt enkelt höll fallkulan mellan tvenne fingrar, vilket förfarande han fann ändamålsenligare än användning av pincett (Nörr) eller av retorthållare (Oberbeck).

de för handen varande förhållandena *var proportionell mot den fallande kulans energi* ($\varepsilon = 1$).

5. Omnämnande detta Starke's resultat (ljudstyrkans proportionalitet mot fallhöjden) tillägger Auerbach (l. c.) omedelbart därpå: »Stefanini dagegen findet zum Teil sehr kleine, zum Teil aber der 2 nahe gelegene Exponenten [1]), und kommt zu dem merkwürdigen Schlusse, die Energie sei nicht mit dem Quadrat der Amplitude, sondern mit dieser selbst proportional.» Emedan ingen av Stefanini's denna sak rörande publikationer, vilka enligt Auerbach's litteraturförteckning ingått i några italienska tidskrifter åren 1887 och 1889, varit mig tillgänglig ens i form av något referat, är det mig tillsvidare icke möjligt, att om nyssnämnda i mycket svävande ordalag uttryckta resultat bilda mig något omdöme. Att döma av tvenne senare av Auerbach omnämnda arbeten av samma författare, vilka dock icke handla om fallförsök, synes denne även vid sina ifrågavarande försök hava begagnat sig av en subjektiv undersökningsmetod.

I Stefanini's nyssnämnda från varandra avvikande försöksresultat ser Auerbach en bekräftelse av Tischer's och Wundt's slutsats, att det över huvudtaget icke gives något allmänt objektivt mått för ljudets styrka [2]). Såväl av en riktig interpretering av några av de ovannämnda försöken som av några andra, vilka han uppgiver sig själv hava anställt men icke närmare beskriver, anser han det framgå, att intensiteten av ett momentant ljud, en knall, mätes genom den rörelsekvantitet, som genom knallen meddelas luftmolekylerna, ett kontinuerligt ljuds (en tons)

---

[1]) Huruvida härmed åsyftas exponenten för den i närmast föregående mening nämnda fallhöjden eller för sluthastigheten (se nedan formeln IV) framgår ej klart av Auerbach's framställning. Sannolikheten talar dock för den senare eventualiteten.

[2]) Enligt vad Auerbach (l. c., p. 244) omnämner, övergick Vierordt senare vid sina sista undersökningar till den minsta hörbara ljudstyrkan såsom akustisk enhet, i det att han medelst ljuddämpande medier reducerade starkare ljud till denna enhet. Att dennas subjektiva karaktär är en stor olägenhet är utan vidare klart.

styrka däremot genom den motsvarande svängningsrörelsens energi, samt ett mellan dessa ljudtyper liggande ljuds styrka genom molekylernas massa gånger svängningsrörelsens hastighet (förmodligen begynnelsehastigheten i jämviktsläget), upphöjd till en potens $1+\alpha$, då α betecknar ett egentligt bråk, som närmar sig värdet 1, då ljudet blir mera utdraget. Emedan de vid fallförsöken förekommande ljuden äro att uppfatta såsom dylika övergångsljud, uttryckes enligt Auerbach sambandet mellan ett dylikt ljuds styrka i, den fallande kroppens massa m och dess sluthastighet v före slaget genom formeln

IV) $$i = \mu\, mv^{1+\alpha}$$

Det synes mig dock tvivelaktigt, huruvida denna uppfattning motsvarar verkligheten. Emedan Starke vid sina försök fann ljudstyrkan proportionell mot den fallande kulans energi (mot kvadraten på sluthastigheten v), kan det av honom undersökta ljudet enligt formeln IV icke uppfattas såsom en knall utan som en ton, vilket i och för sig icke är alldeles otänkbart, då ju underlaget genom kulans stöt faktiskt försattes i en, om ock starkt dämpad, svängningsrörelse och ljudet även kännetecknades av en viss klangfärg. Enligt några av Stefanini's senare försök, vilka Auerbach omnämner på ett annat ställe (l. c., p. 244), skulle däremot rörelsekvantiteten ($\alpha = 0$) och icke rörelseenergin ($\alpha = 1$) vara bestämmande för styrkan av en stämgaffels ton, ehuru dennas dämpning självfallet är ojämförligt mycket mindre än det genom en kulas slag alstrade ljudets. Om Auerbach sålunda också kunde åberopa Stefanini's tidigare försök såsom stöd för sin ifrågavarande (genom formeln IV uttryckta) uppfattning, tala dennes nyssnämnda senare försök emot densamma. Härtill kommer ännu, att den i formlerna I och III förekommande exponenten ε enligt Auerbach aldrig skulle kunna vara > 1 [1]), vilket åter strider mot några av Ti-

[1]) För sambandet mellan ε och α finner man lätt likheten $\varepsilon = \frac{1+\alpha}{2}$, varav framgår, att om $\alpha < 1$, även $\varepsilon < 1$.

s c h e r's tidigare nämnda försök, vilkas tillförlitlighet i detta avseende jag dock icke kan bedöma (mot den av T i s c h e r använda undersökningsmetoden kunna, såsom tidigare nämnts, vissa invändningar göras).

De teoretiska skäl, som A u e r b a c h anför till förman för sin teori, synas icke heller bindande. Liksom man i mekaniken i allmänhet mäter en impuls verkan genom rörelsekvantiteten och verkan av en en längre tid fortgående rörelse genom den kinetiska energin, kommer även, säger han, om man tillämpar det nyssnämnda på akustiken, måttet för en knalls intensitet att utgöras av den motsvarande rörelsekvantiteten och det för ett kontinuerligt ljuds av rörelseenergin (per tidsenhet). Allt kommer dock här an på vad man åsyftar med ordet verkan. Tänka vi oss t. ex. det vanliga försöket med ett antal elfenbenskulor, upphängda i en rad så, att de beröra varandra, är det tydligt, att den momentana verkan, som fortplantas genom kulraden, då den ena yttersta kulan bragts att stöta mot den närmast liggande, kan mätas genom den energi, som därvid (genom »en longitudinell svängning») övergår från kula till kula och yttrar sig i den sista kulans slungande från sitt jämviktsläge. Samtidigt fortplantas en, om ock mycket ringa, del av den första kulans energi på likartat sätt genom luften i form av ljud, som alstrats genom stöten (från den återstående direkt i värme övergående delen av den ursprungliga energin bortse vi här), och det synes då ganska naturligt att även mäta denna »akustiska verkan» genom luftmolekylernas svängningsenergi i den punkt, där denna verkan skall bestämmas. Ett ljud, som intager en mellanställning mellan typerna knall och kontinuerligt ljud, kan väl endast utgöras av ett ljud, som representeras av en starkt dämpad svängningsrörelse. Att åter mäta dennas intensitet genom en komplicerad och med dämpningens storlek varierande potens av begynnelsehastigheten synes mig ganska betänkligt och ägnat att beröva begreppet intensitet varje klar innebörd. Vill man giva detta begrepp en för ljud av olika slag gällande bestämd betydelse, synes man kunna definiera det sålunda, att man därmed förstår den genom en mot

ljudstrålarna i den betraktade punkten vinkelrät ytenhet fortplantade akustiska energin, dividerad med den tid ljudet (på det ifrågavarande stället) varar. Vid relativa intensitetsbestämningar måste man dock, vare sig man därvid använder örat eller någon objektiv fonometer med bestämd egensvängningsperiod såsom akustisk mottagningsapparat, vanligen inskränka sig till att med varandra jämföra ljud av samma art (tonhöjd, klangfärg, dämpning).

6. Vad nu speciellt de genom de tidigare diskuterade fallförsöken alstrade ljuden beträffar, synes det plausibelt, att åtminstone i det fall, att en hård elastisk kula slår mot ett hårt elastiskt underlag — i vilket fall den genom återkastningen och värmealstringen uppkomna energiförlusten sannolikt är proportionell mot den ursprungliga energin — ljudets på nyssnämnda sätt definierade styrka är proportionell mot fallkroppens energi, d. v. s. mot fallhöjden, i händelse endast en och samma eller lika kulor användas såsom fallkroppar (bekräftas av S t a r k e's försök). Vid användning av kulor av samma ämne men av olika kaliber kan dock den genom kulans elastiska återkastning samt kulans och underlagets deformation alstrade relativa energiförlusten vara beroende av kulans kaliber, varför någon exakt proportionalitet mellan ljudstyrkan och kulans massa (vikt) i detta fall icke kan påräknas. Då dessutom, såsom tidigare (sid. 4, not 1) nämnts, erfarenheten visat, att ljudets klangfärg är beroende av kulans kaliber, måste man för att i enlighet med de tidigare anförda formlerna kunna basera intensitetsmätningarna på ljudstyrkans proportionalitet mot massan, tillgripa det av V i e r o r d t och S t a r k e använda förfarandet, att variera massan genom samtidig användning av flere fullkomligt lika fallkroppar. Använder man underlag av något mjukare och mindre elastiskt ämne än det vi nyss förutsatte, kan den ovannämnda energiförlusten tänkas vara beroende även av fallhöjden, i vilken händelse ljudstyrkan icke mera är proportionell mot denna. Jag kan sålunda icke annat finna, än att den av W u n d t härrörande formeln II) (sid. 7), vilken, såsom av det på sid. 7 sagda framgår, innefattar alla dessa möjligheter och som tydligen förut-

sätter, att ljudstyrkan själv städse mätes genom den motsvarande akustiska energin, på ett enklare och åskådligare sätt uttrycker sambandet mellan ljudstyrkan, fallkroppens vikt och fallhöjden än formlerna I och IV (i synnerhet den sistnämnda).

7. Såsom av denna översikt framgår, råder fortfarande i den fråga, vi här diskuterat, en ganska stor oklarhet i såväl teoretiskt som experimentellt avseende. Av alla de talrika försök att medelst subjektiva undersökningsmetoder fastställa sambandet mellan ljudstyrkan och fallhöjden, som ovan blivit berörda, synes mig det av Starke tillförlitligast [1]). Resultaten av Oberbeck's medelst en objektiv mätningsmetod gjorda försök — de enda sådana, som mig veterligen hittills blivit gjorda — överensstämma, såsom vi sett, icke med Starke's. Avvikelsen kan dock tänkas väsentligen bero på en olikhet i fallunderlagens beskaffenhet, ehuru man i avsaknad av alla närmare uppgifter angående det av Oberbeck använda underlaget [2]) icke kan bilda sig någon bestämd uppfattning härom. Nya försök med tillämpande av någon objektiv undersökningsmetod och med variation av underlaget synas därför i ganska hög grad önskvärda. Om man sålunda skulle lyckas objektivt bekräfta ljudstyrkans proportionalitet mot fallkroppens energi vid användning av lämpligt underlag och på samma gång påvisa den genom kulans tillbakakastning och den direkta värmebildningen alstrade energiförlustens proportionalitet mot samma energi, skulle härigenom tillika den akustiska energins och den för dennas frambringande förbrukade mekaniska energins proportionalitet vara ådagalagd. Medan genom talrika och omfattande undersökningar proportionaliteten mellan andra samtidigt för-

---

[1]) J. Merkel (l. c.), vilken samtidigt med Starke och delvis efter honom utförde akustiska undersökningar i Wundt's laboratorium, betecknar även dessa Starke's försök såsom fullt tillförlitliga (»einwandfrei»).

[2]) Oberbeck uppgiver icke ens av vilket träslag den låda, som av honom användes såsom fallunderlag, var förfärdigad och nämner icke heller något om ytans beskaffenhet; huruvida lådan var akustiskt isolerad från golvet i arbetsrummet säges icke heller.

svinnande och uppträdande energiformer blivit fastställd, hava några dylika försök rörande den speciella form av rörelseenergi, som yttrar sig såsom ljud, såvitt jag vet, hittills icke blivit gjorda.

8. I en föregående uppsats[1]) har jag beskrivit en på en användning av mikrofonen grundad objektiv metod att mäta ljudets styrka. För att finna sambandet mellan ljudstyrkan och den med mikrofonen (genom förmedling av en transformator) förbundna galvanometerns utslag undersökte jag det ljud, som alstrades genom några lika kulors fall från samma höjd mot samma fallunderlag. Av dessa i nämnda uppsats närmare beskrivna försök framgick, att galvanometerutslaget (korrigerat, ifall det översteg en viss gräns) var proportionellt mot ljudstyrkan, då denna i enlighet med den av Starke antagna grundsatsen förutsattes vara proportionell mot antalet av de nyssnämnda lika kulorna. Jag har sedermera (delvis redan i sammanhang med de nyssnämnda försöken) utfört en mängd försök med variering av fallhöjden och fallunderlaget och genom dem erhållit en objektiv bekräftelse av Starke's tidigare nämnda resultat och en sannolik förklaring av Oberbeck's därifrån avvikande slutsatser. För dessa försök ävensom för några andra, som jag utfört med två mot varandra stötande elfenbenskulor och med en mot en s. k. gong-gong slående dylik kula, vilka sistnämnda försök bl. a. lett till en bekräftelse av nyss antydd art av energilagen, skall jag i det följande redogöra.

B. Försök.

9. Vid de första av de försök, som här skola beskrivas, användes såsom fallunderlag den 35 cm långa, 24 cm breda och 2,5 cm tjocka släthyvlade skiva av askträ, som redan tidigare blivit använd vid verificeringen av galvanometerutslagens proportionalitet mot ljudstyrkan. Såsom fallkroppar tjänade fyra olika stora mässingskulor, en kula

---

[1]) K. F. Lindman, Finska Vet. Soc:s Öfversikt 58, A. N:o 7; 1915.

av bly, en av järn och en av ebonit. För undvikande av de störingar, som alstrades genom kulornas återkastning från underlaget, var åter[1]) ett filtstycke lagt på ena sidan av den i något lutande ställning av fyra gummistycken uppburna askskivan, varigenom åstadkoms, att kulorna efter återkastningen ljudlöst nedföllo på filtstycket (blykulorna återkastades dock icke märkbart). Kulorna höllos före fallrörelsen helt enkelt mellan fingren (tummen och pekfingret) — användningen av särskilda klämmare, som jag först försökte, visade sig mindre ändamålsenlig — varvid utgångsläget, såsom vid det nyssnämnda tidigare försöket, fixerades med tillhjälp av en av ett stativ uppburen horisontell arm, mot vars undre sida den ifrågavarande kulan hölls tryckt i en bestämd punkt[2]). En större variation av fallhöjden än mellan gränserna 10 och 30 cm ansåg jag icke nödig och — för undvikande av alltför stora tillfälliga felkällor — knappast heller önskvärd. Mikrofonen var under iakttagande av all nödig ljudisolering gentemot underlaget (ett flyttbart trästativ) uppställd på c:a $2\frac{1}{2}$ m:s avstånd från ljudets utgångspunkt. De med den nämnda askskivan såsom underlag utförda försöken gåvo till resultat de i tabell I anförda värdena, antecknade i den ordning, de erhöllos.

Tabell I.

Kulans material	Kulans vikt p gr	Fallhöjden h cm	Galvanometerutslaget i mm	Medelvärde av i mm
Mässing	25,54	10	21	
			24	
			23	
			23	23

[1]) Jmf. den förra uppsatsen.

[2]) Det gick icke an att hålla kulorna tryckta mot någon vertikal yta, emedan, såsom jag konstaterade, en roterande rörelse då uppkom samtidigt med fallrörelsen.

Kulans material	Kulans vikt P gr	Fallhöjden h cm	Galvanometerutslaget i mm	Medelvärde av i mm
Mässing	40,04	10	35, 35, 38, 35	36
	25,54	»	22, 21, 20	21
	60,90	»	50, 50, 48	49
	111,50	»	75, 72, 75	73
	25,54	»	23, 22, 21	22
Bly	44,20	10	29, 31, 28	29
Järn	138,10	10	90, 95, 90	92
Bly	44,20	10	29, 31, 30	30
	»	20	62, 60, 59	60
Mässing	25,54	10	19, 23, 20	21
Ebenholz	7,70	10	7, 8, 8	7,7

Kulans material	Kulans vikt *P* gr	Fallhöjden *h* cm	Galvanometerutslaget *i* mm	Medelvärde av *i* mm
Mässing	25,54	10	22, 23, 25, 22	23
	»	20	48, 50, 50	49
	»	10	22, 25, 25	24
	»	30	66, 72, 66, 74	70
	»	10	22, 26, 23	24

De för en och samma fallhöjd, 10 cm, erhållna försöksresultaten äro framställda grafiskt i fig. 1. Den i denna fig. uppdragna kurvan, vilken framställer sambandet mellan galvanometerutslaget och mässingskulornas vikt, visar, att då den fallande kulans massa ökades, ökades även galvanometerutslaget först proportionellt mot massan, ända tills denna var ungefär dubbelt så stor som den ursprungliga massan, och därefter i någon mån långsammare. Detta förlopp av den ifrågavarande kurvan överensstämmer med motsvarande av O b e r b e c k (se ovan, sid. 5) gjorda observationer, ehuru dessa utfördes med i allmänhet betydligt lättare kulor än de av mig använda (den tyngsta kula, varmed O b e r b e c k experimenterade, var en stenkula av vikten 17,64 gr). Att ljudstyrkan för större värden på den fallande kroppens massa ökades något långsammare än

massan berodde sannolikt därpå, att, såsom med örat kunde konstateras, de av de tyngre kulorna alstrade ljuden hade en något dovare eller mera dämpad klang än de av de mindre kulorna alstrade (jmf. ovan, sid. 8 o. 9). Medan de med ebonitkulan och med järnkulan erhallna utslagen ganska väl överensstämma med vad man kan vänta sig för mässingkulor av motsvarande tyngd, är det av blykulan alstrade

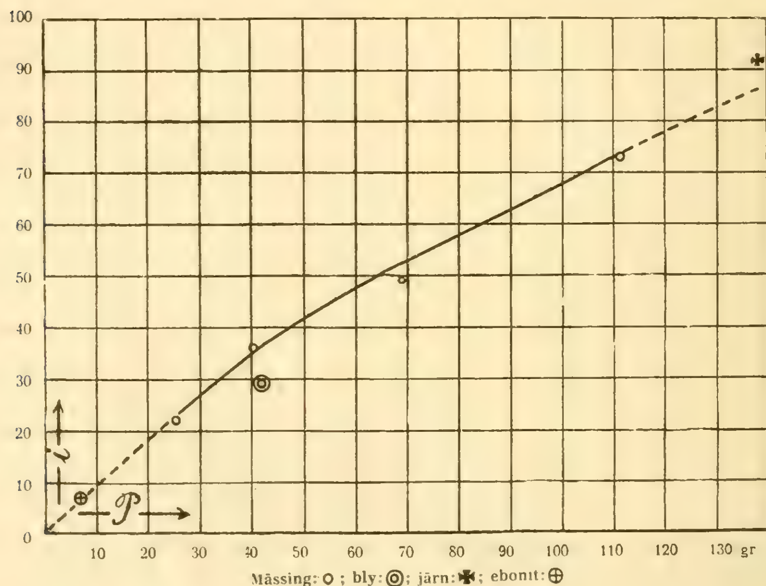


Fig. 1.

utslaget något mindre, än kurvan i fig. 1 skulle fordra, vilket sannolikt sammanhänger med blyets plastiska natur. Till följd av den varaktiga och större deformation, blykulan erfor vid stöten, verkade den, i det att den knappast alls återkastades, starkare dämpande på underlagets vibrationsrörelse än kulorna av elastiskt material förmådde göra.

De med olika fallhöjder gjorda försöken, vilkas resultat framställas grafiskt genom kurvorna i fig. 2, visa överensstämmande och oförtydbart, att *ljudets intensitet var direkt proportionell mot fallhöjden och således även mot den*

fallande kroppens energi. S t a r k e's genom en subjektiv undersökningsmetod ernådda resultat (se ovan sid. 10—11), enligt vilket det genom en fallande kulas stöt mot underlaget alstrade ljudets styrka vid användning av lämpligt fallunderlag är proportionell mot fallhöjden, har härigenom blivit på objektiv väg bekräftat.

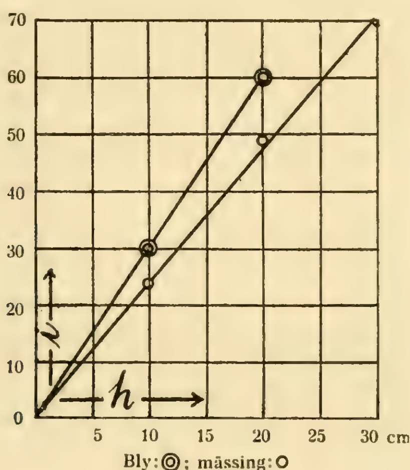


Fig. 2.

10. Såsom fallunderlag begagnade jag vidare den 0,5 cm tjocka släta bottenskivan hos en upp- och nedvänd öppen låda av lind av bottendimensionerna 13 och 23 cm och höjden 14 cm, i vilket fall en bestämd luftvolym (den av lådan begränsade luften) särskilt påverkades genom kulornas slag mot underlaget. Avståndet mellan ljudets utgangspunkt och mikrofonen var vid dessa försök något mindre än vid de tidigare beskrivna. Tabellen II innehåller en serie hithörande observationer.

Tabell II.

Kulans material	P gr	h cm	i mm	Medelvärde av i mm
Bly	44,20	10	100, 97, 105	101
	44,20	20	202, 195, 198	198
	44,20	10	106, 104, 98	103
Mässing	25,54	10	45, 49, 43	46
	60,90	10	68, 70, 65	68
	111,50	10	103, 96, 100	100
	25,54	10	47, 50, 52	50

De med olika fallhöjder (h) och med blykulan såsom fallkropp utförda försöken utvisa åter en proportionalitet mellan fallhöjden och ljudets intensitet. Emedan vid dessa försök deformationen hos såväl kulan som underlaget var liten, medan återkastningen (från den tunna elastiska träskivan) var ganska stor, överensstämmer detta resultat ganska väl med den av Wundt för ett dylikt fall dragna motsvarande slutsatsen (jmf. fallet 2:o på sid. 7).

De med mässingskulor av olika vikt utförda försöken visa en ännu långsammare tillväxt av ljudets intensitet vid ökning

av fallkroppens vikt utöver 25 gr än de motsvarande med askskivan såsom fallunderlag utförda försöken, vilket möjligen till en del beror på att den nyssnämnda av lådan inneslutna luftmassans resonansverkan förändras med ljudets klangfärg och till en annan del kan förklaras genom lådbottnens tunnhet. Om nämligen fallunderlaget utgöres av en tunn träskiva, kommer kulans massa (som då icke i allmänhet mera kan försummas i bredd med träskivans) att verka i någon mån dämpande på underlagets genom stöten alstrade vibrationsrörelse.

11. Såsom tidigare (sid. 5) nämnts, erhöll Oberbeck för den i formeln I (sid. 1) ingående kvantiteten ε värden, som voro betydligt mindre än 1 (omkring $0{,}6$). Då orsaken härtill icke gärna kan sökas i något annat än i det av honom använda fallunderlagets beskaffenhet, varom han dock, såsom förut nämnts, icke giver något annat besked än att det utgjordes av en sidovägg av en trälåda, gjorde jag ytterligare några försök med en av $0{,}8$ cm tjocka *ohyvlade* granbräder bestående öppen trälåda av bottendimensionerna $25{,}5$ och 44 cm samt höjden 24 cm. På grund av ytornas ojämnhet och träslagets relativa mjukhet kunde man nämligen vänta sig, att den vid stöten genom deformationen och återkastningen uppkomna energiförlusten i detta fall icke vore exakt proportionell mot den fallande kroppens energi, vilket åter skulle medföra, att icke heller ljudstyrkan kunde vara det. Erfarenheten bekräftade även tillfullo riktigheten av denna förmodan, såsom av de i tabell III anförda observationerna framgår. Såsom fallkropp användes den vid de föregående försöken använda $25{,}54$ gr vägande mässingskulan.

Tabell III.

Fallunderlaget	Fallhöjden h cm	Galvanometer-utslaget i mm	Medeltal av i mm
Trälådans botten	10	75, 80, 76	77
»	20	90, 90, 92	91
	40	120, 112, 115	116
»	20	90, 95	93
En av trälådans större sidoväggar	15	95, 97	96
»	30	110, 110	110
»	15	98, 92, 92	94
»	45	130, 128, 135	131
»	15	95, 95	95

Då enligt den förra i tabell III återgivna försöksserien fallhöjden 10 cm motsvarades av en ljudstyrka = 77 och fallhöjden 20 cm av en ljudstyrka = 92 (medelvärdet av de båda i tabellen anförda talen), erhåller man för beräkning av ε likheten

$$\left(\frac{20}{10}\right)^{\varepsilon} = \frac{92}{77},$$

varav erhålles $\varepsilon = 0{,}26$. För övergången från fallhöjden $h = 20$ cm till $h = 40$ cm erhåller man på samma sätt $\varepsilon = 0{,}33$. Den senare försöksserien (lådans ena sidovägg såsom fallunderlag) giver likaså för ε värden av denna storleksordning, nämligen för övergången från $h = 15$ cm till $h = 30$ cm $\varepsilon = 0{,}21$ och för övergången från $h = 30$ cm till $h = 45$ cm $\varepsilon = 0{,}43$. Dessa värden på ε äro, såsom vi finna, ännu mindre än de av Oberbeck erhållna, vilkas avvikelse från värdet ε sålunda i själva verket finner sin sannolika förklaring i fallunderlagets beskaffenhet.

Med de av Wundt på grund av Tischer's försök dragna slutsatserna (se ovan sid. 7) överensstämma de nyss erhållna försöksresultaten tämligen väl, ifall man med deformationen, som i de av Wundt betraktade fallen huvudsakligen hänförde sig till en av bly bestående fallkula, här förstår fallunderlagets deformation. Om nämligen deformationen är av märklig eller betydande storlek, är enligt Wundt $\varepsilon < 1$ och ökas icke obetydligt med fallhöjden. Även denna ökning med h hava vi här i de båda i tabell III anförda fallen konstaterat.

12. Vid de i momenten 9) och 10) beskrivna försök, som utvisade en proportionalitet mellan ljudstyrkan och den fallande kroppens energi ($\varepsilon = 1$), voro visserligen de genom stöten alstrade varaktiga deformationerna hos underlaget mycket små, men dock märkbara. Av den nyssnämnda energin övergick sålunda en viss del, som icke kan försummas, städse i värme, och ehuru sannolikheten talar för att den sålunda alstrade värmemängden var proportionell mot den ursprungliga energin, är detta dock endast ett obevisat antagande. Oaktat även den genom kulornas återkastning till en bestämd höjd återvunna mekaniska energin, såsom jag genom särskilda försök konstaterade, var proportionell mot den ursprungliga energin, kan alltså — på grund av ovissheten om mängden av det alstrade värmet — den del därav, som återstod, då de genom deformationerna och återkastningen förbrukade delarna frånräknats, icke utan vidare påstås vara proportionell mot samma ursprungliga energi. Ljudintensitetens vid dessa försök konstaterade proportionalitet mot

denna energi utgör sålunda icke någon bekräftelse av energiprincipens giltighet för ljudet. Man kan visserligen tänka sig möjligheten av att anordna försöken så, att en mätning av såväl värmemängden som ljudstyrkan och den återstående mekaniska energin skulle kunna utföras — en dylik anordning vore t. ex. det av Hirn[1]) vid hans allmänt bekanta undersökning av det genom kroppars stöt alstrade värmet använda förfarandet. Mätningen av värmemängden skulle dock i ett dylikt fall med hänsyn till den ringa energimängd, ljudet därvid komme att representera, icke kunna verkställas med ens närmelsevis tillräcklig noggrannhet.

Såvida man fasthåller vid ljudalstringen genom kroppars stöt, återstår sålunda endast möjligheten att mäta ljudstyrkan i ett sådant fall, att värmealstringen genom stöten kan försummas. Fullkomligt kan väl ett dylikt fall i verkligheten icke realiseras, men ganska nära målet torde man dock komma vid användning av elfenbenskulor, som bringas att stöta mot varandra. Såvida ytorna hos tvenne dylika kulor äro jämna och glatta och kulornas relativa hastighet före stöten icke är alltför stor, kan man, såsom bekant, icke spåra den minsta deformation efter stöten. Med tvenne dylika lika stora kulor av diametern 44 mm och vägande vardera c:a 75 gr utförde jag följande försök.

De båda kulorna A och B (fig. 3) upphängdes medelst var sin dubbeltråd så, att de i sina jämviktslägen tangerade varandra, varvid centerlinjen var parallell med de sålunda erhållna pendlarnas svängningsplan. Avståndet mellan kulornas medelpunkter och de horisontella armar, vid vilka upphängningstrådarna voro fastgjorda, var = 63 cm. Medelst tvenne förflytttbara vertikala stavar C och D fixerades de gränslägen, till vilka kulorna i varje särskilt fall kunde förskjutas.

Sedan stavarna C och D först inställts så, att avståndet a mellan vardera av dem och den närmaste kulan var = 80,0 mm, bragtes kulan A i kontakt med C, i vilket läge den hölls med tillhjälp av en i handen hållen pappskiva, varefter den

[1]) G. A. Hirn, Théorie Méchanique de la Chaleur, I, p. 58, 2:ra uppl. (1865).

genom en hastig sänkning av pappskivan överlämnades åt sig själv. Det visade sig då, att kulan B genom den stöt, den mottog genom A (som därvid stannade i sin rörelse), slungades åtminstone 79 mm åt sidan i riktning mot D. Då detta försök upprepades i omvänd ordning, d. v. s. så, att B först fördes från sitt jämviktsläge, slungades A ett lika långt stycke (alltså åtminstone 79 mm) i riktning mot C. Den i rörelse först försatta kulans mekaniska energi överfördes sålunda så gott som fullständigt och i samma form (såsom mekanisk energi) till den andra kulan. Ifall amplituden a minskades till 50,0 mm, förhöll det sig på analogt sätt. Den skillnad, som vid dessa försök konstaterades mellan de båda kulornas amplituder, var icke större än att den med all sannolikhet kunde tillskrivas så gott som enbart energiförlusten genom ljudalstringen samt luftens motstånd. Även om det genom stöten direkt alstrade värmet, i motsats till vad vi här antaga, icke skulle kunna fullständigt försummas, torde man hava rätt att förutsätta, att mängden av detta värme var åtminstone närmelsevis proportionell mot den ursprungliga mekaniska energin. På grund av den störing, som sannolikt förorsakas genom luftens motstånd, kunde den ringa skillnad, som bestod mellan den ursprungliga och den återstående mekaniska energin icke tillräckligt exakt mätas. En mätning av det genom kulornas stöt alstrade ljudet kunde därför icke ens i detta fall leda till nagon tillförlitlig bekräftelse av energiprincipen. En undersökning av sambandet mellan ljudstyrkan och den ursprungliga mekaniska energin hade dock, oberoende häraf sitt särskilda intresse.

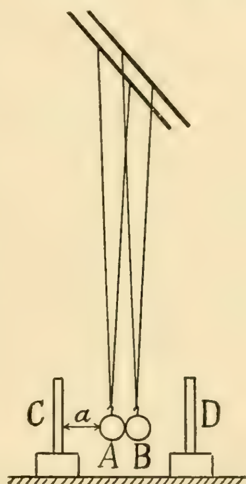


Fig. 3.

Efter att hava uppställt den tidigare använda mikrofonen på ett avstånd av c:a 60 cm från de båda kulorna så, att den räta linje, som kunde tänkas dragen fran mikrofonen

till kulornas tangeringspunkt, var vinkelrät mot deras centerlinje, mätte jag ljudstyrkan för tre olika värden på den i rörelse först försatta kulan A:s amplitud *d* (staven D i fig. 3, vilken nu var överflödig, var vid dessa försök avlägsnad). I tabell IV anföras de därvid gjorda observationerna.

Tabell IV.

Amplituden d mm	Galvanometer-utslaget i mm	Medelvärdet av i mm
40	7, 6, 6, 6	6
80	25, 22, 23, 20, 24	23
120	50, 55, 53, 50	52
40	6, 8, 5, 6	6

Det framgår härav, att *intensiteten av det genom elfenbenskulornas stöt mot varandra alstrade ljudet var proportionell mot kvadraten på amplituden d och således även mot den ursprungliga mekaniska energin.* Detta resultat överensstämmer tydligen med vad man på grund av de tidigare försöken med hårda elastiska fallunderlag kunde vänta sig. Med Auerbach's genom formeln IV (sid. 12) uttryckta

uppfattning om måttet för ett momentant ljuds styrka står nyssnämnda resultat däremot icke i samklang.

13. Såvida man icke ville uppgiva försöket att påvisa det genom slag alstrade ljudets och den för ljudets frambringande förbrukade mekaniska energins proportionalitet, gällde det att vid de nyss beskrivna försöken ersätta den ena elfenbenskulan med en elastisk kropp av den beskaffenhet, att den genom den kvarstående kulans stöt försättes i så starka akustiska vibrationer, att för dessas frambringande en väsentlig del av den nämnda kulans energi tages i anspråk. Jag gjorde för sådant ändamål bruk av en s. k. gong-gong, bestående av en blankpolerad lockformig mässingskiva, vars rand hade en diameter = 14,2 cm och vars vikt var = 185 gr. För att den i tvenne punkter i vertikal ställning upphängda skivan skulle möjligast litet avlänkas från sitt jämviktsläge tillföljd av kulans slag mot densamma, använde jag vid dessa försök en endast c:a 5 gram vägande elfenbenskula, upphängd bifilärt (medelst tvänne mycket fina trådar) så, att avståndet mellan kulans mittpunkt och upphängningsaxeln var = 51 cm. Genom att vid gong-gongskivans understa del upphänga en vikt kunde de genom denna kula alstrade avlänkningarna hos skivan göras omärkliga (även denna tyngd förutan, voro dessa avlänkningar mycket minimala samt, såsom genom försök med en tyngre kula fasställdes, proportionella mot kulans utgångsamplitud). Redan de förberedande försöken gåvo vid handen, att då kulan återstudsade från gong-gongen, den hade i behåll endast en ganska ringa del av sin ursprungliga energi, varemot den förlorade endast en mycket ringa och mot den ursprungliga energin proportionell del därav, ifall den återkastades från en massiv, i vertikal ställning stadigt uppställd mässingklots [1]). Denna olika energiförlust kan endast förklaras genom olikheten i

---

[1]) Då utgångsamplituden var = 8 cm, återkastades kulan från mässingsklotsen c:a 7,5 cm. Differensen mellan dessa amplituder torde få tillskrivas till en del energiförbrukningen genom ljudalstring och till en annan del inverkan av luftens motstånd (denna verkan ökas som bekant, om kulans kaliber minskas). Från det genom stöten direkt alstrade värmet torde man i detta fall kunna bortse.

den akustiska energi, som i de båda fallen frambragtes. För lika stora utgångsamplituder hos »kulpendeln» var i själva verket det genom kulans slag mot gong-gongen alstrade ljudet mycket starkare än det, som alstrades genom dess slag mot den massiva mässingsklotsen. På grund av ljudets i de båda fallen olika klangfärg kunde dock någon kvantitativ (med tillhjälp av mikrofonen utförd) jämförelse av dessa båda olika ljudstyrkor icke ifrågakomma.

Bestämningen av kulans återkastningsrörelses amplitud skedde med tillhjälp av ett av ett stativ uppburet längdmått, anbragt invid kulans bana. En serie dylika försök anföras i tabell V.

Tabell V.

Utgångs-amplituden a mm	Återkastnings-amplituden r mm	Medelvärdet av r mm
40	9 9 8	9
80	18 18 19	18
120	28 27 28	28
160	39 38 38	38

En proportionalitet mellan de båda amplituderna a och r och således även mellan deras kvadrater framgår tydligt av denna tabell. Energiförlusten utgör i vart och ett av de fyra fallen i det närmaste 95 %.

Sedan mikrofonen uppställts på c:a 80 c:ms avstånd från gong-gongskivan så, att sammanbindningslinjen mellan deras

mittpunkter var vinkelrät mot den sistnämnda, erhölls vid variation av elfenbenskulans utgångsamplitud (*a*) de i tabell VI anförda värdena på ljudstyrkan (*i*). Med tillhjälp av den pappskiva, varmed kulan i sitt utgångsläge hållits tryckt emot ett vertikalt stöd, kunde man utan svårighet förhindra slagens upprepande. För undvikande av alltför stora och på samma gång osäkra galvanometerutslag användes vid dessa försök icke större utgångsapmlituder än 120 mm.

Tabell VI.

Utgångsamplituden *a* mm	Galvanometer-utslaget *i* mm	Medelvärdet av *i* mm
40	17, 17, 18, 16	17
80	70, 70, 65, 73	70
120	150, 145, 155, 157, 150	151
40	19, 16, 17, 18	17,5

Av denna tabell framgår, att intensiteten av det genom elfenbenskulans slag mot gongongen alstrade ljudet var proportionell mot kvadraten på utgångsamplituden och således även mot kulans ursprungliga energi. Emedan kulans för ljudets frambringande förbrukade energi nyss även visats

vara proportionell mot dess ursprungliga energi, har genom dessa försök alltså blivit ådagalagt, *att intensiteten av det ifragavarande ljudet var proportionell mot den för ljudets alstring förbrukade energin.* På samma gång har härigenom visats, att galvanometerutslaget vid den använda mätningsmetoden och följaktligen även de av psykofysikerna (Starke m. fl.) på ett antal lika fallkroppars slag mot ett fallunderlag baserade måtten för ljudstyrkan äro proportionella mot dennas energetiska eller mekaniska mått.

Någon möjlighet att på grund av med mikrofonen utförda intensitetsmätningar beräkna i mekaniskt mått storleken av hela den energi, som utgår från ljudkällan, förefinnes tydligen icke. Längre än till fastställandet av ljudstyrkans och den förbrukade mekaniska energins *proportionalitet* kan man således icke komma pa denna väg. Den för ljudets alstring förbrukade energin kan man å andra sidan med lätthet beräkna approximativt. Om man med bortseende fran den genom luftens motstånd alstrade energiförlusten antager att kulans hela ursprungliga energi övergår i ljud, finner man t. ex., att det på ett långt avstand hörbara ljud, som alstrades vid en utgangsamplitud $a = 4$ cm, representerade en energimängd = c:a 150 erg. Emedan energin avtager i samma man som kvadraten på amplituden a, och ett i närheten av apparaten tydligt hörbart ljud alstrades ännu, då a var endast en ringa bråkdel av 1 mm, erhåller man härav en föreställning om huru små de energimängder i allmänhet äro, på vilka örat reagerar. Såsom tidigare nämnts, bestämmes ljudstyrkan dock icke av energin ensam, utan av den akustiska effekten (se ovan sid. 13—14). Uppskattar man den tid, under vilken det starkt dämpade ljudet varade, till $^1/_{10}$ sek. (i verkligheten varade det nog betydligt längre, men tiden för dess maximala styrka var å andra sidan försvinnande kort), finner man, att den nyssnämnda energimängden 150 erg motsvarar en energiutstrålning av c:a 4 erg per sekund och per kvadratcentimeter av gong-gongens yta. Såsom jämförelse må nämnas att Altberg[1]) genom en mätning av

[1]) W. Altberg, Ann. d. Phys. **11**, p. 405; 1903.

ett mycket starkt ljuds ponderomotoriska verkan (ljudet var så starkt, att öronen måste tilltäppas medelst glasproppar) fann för den per sekund och kvadratcentimeter beräknade akustiska energistrålningen värdet 4100 erg eller $5{,}6 \cdot 10^{-7}$ hästkrafter. Effekten av det ovannämnda mot en pendelamplitud $a = 4$ cm svarande ljudet kan väl också knappast uppskattas till mera än omkring $^{1}/_{1000}$ av ett »örondövande» ljuds effekt.

Genom försök med vibrerande strängar skulle man sannolikt på ett enklare och möjligen även noggrannare sätt än det, som här kommit till användning, kunna undersöka sambandet mellan ljudstyrkan och den för ljudets alstring förbrukade mekaniska energin. Till försök av denna art skall jag möjligen vid ett senare tillfälle återkomma.

C. Zusammenfassung.

Bei den ersten sowohl subjektiven als auch objektiven Messungen der Schallstärke hat man sich desjenigen Schalles bedient, der durch den Schlag fallender Kugeln gegen die Fallunterlage erzeugt wird. Während diese Versuche übereinstimmend ergaben, dass die Stärke eines Schalles dieser Art dem Gewichte des Fallkörpers — innerhalb gewisser Grenzen — proportional ist, führten sie dagegen zu verschiedenen Schlussfolgerungen betreffend derjenigen Potenz ε der Fallhöhe, mit der die Schallstärke proportional ist. Die einzige mit Hilfe einer objektiven Messungsmethode bisher ausgeführte Untersuchung der zuletzt erwähnten Frage, die von Oberbeck im Jahre 1881 angestellt wurde, ergab, dass ε angenähert gleich 0,6 à 0,7 sei, welcher Wert auch mit gewissen von Anderen nach subjektiven Beobachtungsmethoden erhaltenen Werten recht gut übereinstimmt. Spätere Versuche, welche in Wundt's psychophysischem Laboratorium in Leipzig ausgeführt wurden, zeigten jedoch, dass ε von der Beschaffenheit sowohl des Fallkörpers als auch von der der Fallunterlage abhängig ist, so dass diese Grösse, je nach den Umständen kleiner als, gleich oder sogar grösser als 1 sein könnte.

Speziell ergab eine von S t a r k e in dem erwähnten Laboratorium ausgeführte Untersuchung, dass ε bei Versuchen mit Bleikugeln und mit einer von einem polierten Eichenbrett bestehenden Fallunterlage gleich 1 war, d. h. dass die Schallstärke (in Übereinstimmung mit einer von F e c h n e r aufgestellten Theorie) in diesem Falle mit dem Energie des Fallkörpers vor dem Stosse proportional war. A u e r b a c h hat andererseits die für ε erhaltenen verschiedenen Werte dadurch zu erklären versucht, dass das Mass eines Knalles die Bewegungsgrösse ($\varepsilon = 0{,}5$) und das eines andauernden Schalles die kinetische Energie ($\varepsilon = 1$) sei, wobei die durch Fallversuche erzeugten Schalle eine Zwischenstellung zwischen diesen Grenztypen einnehmen würden ($0{,}5 < \varepsilon < 1$). In der in der vorliegenden Arbeit eingehenden einleitenden Übersicht wird gegen diese A u e r b a c h'sche Auffassung polemisiert, indem darauf hingewiesen wird, dass sie mit gewissen schon früher bekannten Versuchen nicht im Einklang zu stehen scheint. Gleichzeitig wird die Ansicht verfochten, dass das einzige brauchbare absolute Mass der Stärke eines Schalles, von welcher Art dieser auch sein mag, das energetische oder mechanische Mass der Schallstärke sei.

Wegen der Unklarheit, die in sowohl theoretischer als experimenteller Hinsicht in der betreffenden in der erwähnten Übersicht ausführlich diskutierten Frage fortwährend herrscht, wurde sie in dieser Arbeit einer neuen experimentellen Untersuchung unterworfen, wobei die vom Verf. in einer früheren Veröffentlichung beschriebene auf eine Anwendung des Mikrophons basierte objektive Messungsmethode benutzt wurde.

Die mit Messing- oder Bleikugeln ausgeführten Fallversuche ergaben, dass die auf eine von den Psychophysikern angenommene Weise objektiv definierte Schallstärke der Energie der Fallkugel vor dem Stosse direkt proportional war, falls die Fallunterlage ein glattgehobeltes Brett aus einer relativ harten Holzart (z. B. Esche) war. Wenn dagegen ein ungehobeltes Brett aus einer weichen Holzart (z. B. Tannenbaum) als Fallunterlage diente, so war der Exponent ε bedeutend kleiner als 1 (in den untersuchten Fällen etwa

0,3) und ausserdem von der Fallhöhe ein wenig abhängig. Diese Versuche bestätigten demnach auf eine objektive Weise gewisse von W u n d t und seinen Schülern auf Grund ihrer nach subjektiven Methoden ausgeführten Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen.

Es wurden ferner Versuche über die Stärke des durch den Stoss zweier gleich grossen Elfenbeinkugeln erzeugten Schalles ausgeführt. Auch in diesem Falle zeigte es sich, dass die Schallstärke mit der totalen mechanischen Energie der Kugel proportional war. Die durch die Erzeugung des (ziemlich schwachen) Schalles verbrauchte Energie war in diesem Falle so gering, dass sie auf eine zuverlässige Weise nicht gemessen werden konnte.

Durch Versuche mit einer bifilar aufgehängten Elfenbeinkugel, die von bestimmten Lagen ausgehend gegen einen aus einer Messingscheibe bestehenden sogenannten Gonggong schlug, wurde nachgewiesen, dass auch die Intensität des so erzeugten Schalles der ursprünglichen Energie der Kugel direkt proportional war. Da ausserdem nachgewiesen werden konnte, dass auch der durch die Schallerregung verbrauchte Teil der ursprünglichen Energie, der in diesem Falle relativ gross war, mit der erwähnten ursprünglichen Energie proportional war, ist durch diese Versuche direkt bewiesen worden, dass die Intensität des untersuchten Schalles mit der durch die Erzeugung dieses Schalles verbrauchten mechanischen Energie proportional war. Während durch zahlreiche und umfassende Untersuchungen die Proportionalität zwischen anderen gleichzeitig verschwindenden und auftretenden Energieformen festgestellt worden ist, dürften derartige Versuche, die sich auf die als Schall sich äussernde spezielle Form der kinetischen Energie beziehen, früher kaum angestellt worden sein. Durch die soeben erwähnten Versuche wurde zugleich bestätigt, dass die Galvanometerausschläge bei der angewandten Messungsmethode sowie auch das von den Psychophysikern (S t a r k e u. A.) angenommene Mass der Schallstärke mit dem energetischen Mass dieser Stärke proportional sind. Mit der A u e r b a c h'-schen Auffassung von dem Mass der Stärke eines momenta-

nen Schalles stehen die Ergebnisse dieser Versuche wie auch die der mit den beiden Elfenbeinkugeln ausgeführten dagegen nicht im Einklang. Am Ende der Arbeit wird die absolute Grösse den von der zuletzt angewandten Schallquelle in einem gegebenen Falle pro cm^2 und Sekunde emittierten Schallenergie approximativ geschätzt.

Helsingfors, Physikalisches Institut der Universität, im August 1915.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 9.

Om ljudets ledning genom gaser

av

Karl F. Lindman.

A. Om ljudets ledning genom förtunnad luft.

1. Att ljudets styrka avtager med tätheten av det ljudkällan omgivande mediet bevisas genom det bekanta försöket med en ringklocka, som bringas att ljuda under recipienten till en luftpump, vilket försök först utfördes av Otto v. Guericke[1]) och som numera utgör ett stående demonstrationsförsök vid fysikundervisningen (för påvisande av att ljudet icke kan fortplantas genom tomrummet). Bekant är även, att om t. ex. ett pistolskott avlossas i ett högre beläget luftlager, det därigenom alstrade ljudet är märkbart svagare än om försöket utföres vid havsytans nivå[2]). Vid utförande av det nyssnämnda demonstrationsförsöket med luftpumpen har jag städse observerat, att ljudstyrkan, sådan denna kunnat subjektivt uppfattas med örat, avtagit betydligt långsammare än tätheten av den i recipienten inneslutna luften och att ljudet upphört (i det närmaste) först vid ett lufttryck av endast några få millimeters kvicksilverhöjd.

[1]) Otto v. Guericke, Experimenta nova (ut vocantur) Magdeburgica; Amsterdam 1672; citerad enligt Violle, Lehrbuch der Physik II,1, p. 3; 1893.

[2]) Se t. ex. J. Tyndall, Der Schall, p. 9; 1874.

Den enda kvantitativa undersökning av sambandet mellan en gas ljudledningsförmåga och gasens tryck, som jag påträffat i litteraturen, utfördes av Sieveking och Behm[1]) år 1904. Såsom ljudkälla tjänade en elektromagnetiskt driven stämgaffel med resonanslåda och såsom mottagningsapparat en med den förra isokron stämgaffel jämte därtill hörande resonanslåda, varvid amplituden av den senare stämgaffelns genom resonans alstrade vibrationer mättes mikroskopiskt. Endast de båda resonanslådorna befunno sig inom det glaskärl, där luften förtunnades. Ljudets ledning från och till de utom glaskärlet befintliga stämgafflarna skedde medelst tvenne 1 cm tjocka glasstavar, vilka under iakttagande av möjligast god ljudisolering voro förda genom var sitt hål i glasväggen. Författarne meddela tvenne försöksserier, vilka för möjliggörandet av en diskussion av försöksresultaten må återgivas här. Den i recipienten inneslutna luftens tryck i mm kvicksilver är betecknat med d, den av det mikroskopiskt mätta utslaget beräknade ljudstyrkan (kvadraten på mottagningsstämgaffelns vibrationsamplitud) med I resp. I'.

d	I	I'	d/I	d/I'
40	49	49	0,81	0,81
50	76	81	0,66	0,61
60	121	121	0,50	0,50
70	225	—	0,31	—
100	348	400	0,28	0,25
120	645	576	0,18	0,20
150	784	784	0,19	0,19
200	1156	1089	0,17	0,18
250	—	1369	—	0,18
300	2025	1600	0,14	0,18
400	2500	1764	0,16	0,22
750	2600	1764	0,34	0,22

[1]) H. Sieveking u. A. Behm, Ann. d. Phys. **15**, p. 793; 1904.

Författarne funno härav framgå, att ett väsentligt avtagande av ljudstyrkan följde först vid ett tryck av 300 mm nedåt, varvid det starkaste avtagandet förekom mellan 300 och 100 mm *Hg*, samt att förhållandet mellan tryck och ljudintensitet uppnådde ett minimum vid d = c:a 300 mm *Hg*. Någon lagbundenhet kunde dock icke, såsom författarne framhålla, härledas av observationerna. Den i ögonen fallande bristande överensstämmelsen mellan de genom de båda försöksserierna erhållna värdena I och I' förbigås emellertid helt och hållet av författarne. Att förhållandet mellan tryck och ljudintensitet skulle, såsom förff. säga, haft sitt minsta värde för d = c:a 300 mm *Hg*, finner man sålunda gälla endast för den förra observationsserien (I), i det att motsvarande minimiställe vid den andra försöksserien (I') (såsom man isynnerhet genom en grafisk framställning lätt finner) var beläget vid d = c:a 200 mm *Hg*. Medan de motsvarande värdena på I och I' synnerligen väl och i flere fall fullständigt överensstämma med varandra ända upp till tryck av 150 mm *Hg*, äro för högre tryck värdena på I genomgående betydligt större än de på I' (för d = 750 mm är sålunda I icke mindre än c:a 49 % större än I'). Försök, som utan någon angiven möjlig förklaringsgrund förete så pass stora avvikelser, kunna, synes det, knappast göra anspråk på något egentligt värde. Flere invändningar kunna i själva verket göras mot den av de nämnda förff. använda försöksanordningen. Evakueringen åstadkoms medelst tre samtidigt verkande vattenstrålluftpumpar. Det av recipienten begränsade rummet innehöll sålunda städse vattenånga, och, såsom Biot[1]) genom försök med en ringklocka inom en evakuerad glasballong påvisat, ledes ljudet ganska väl genom vattenånga. Förekomsten av ett minimivärde för förhållandet d/I och den relativt långsamma tillväxten av samma förhållande vid ytterligare fortsatt tryckminskning kan möjligen till någon del förklaras genom denna inverkan av vattenångan. Även om glasstavarnas isolering från recipientens väggar, såsom förff. genom ett kontroll-

[1]) Biot, Traité de physique 2, p. 4. Paris 1816. — Lehrb. d. Experimental-Physik 2, p. 4. Leipzig 1829.

försök funno, visade sig tillräcklig i frånvaro av de båda resonansladorna, följer därav icke, synes det, att detta även var fallet vid användningen av resonanslådorna. Medan de vibrationer, som i det förra fallet fortplantade sig genom glasstavarna, voro av väsentligen longitudinell natur, tillkommo genom resonanslådornas inverkan sannolikt även transversella vibrationer, vilka lättare än de förra kunde fortplantas genom glasväggen från den ena staven till den andra [1]). Vidare bör observeras, att såsom ljudkälla och såsom mottagare av ljudet inom recipienten fungerade icke blott de båda resonanslådorna utan även och i väsentlig grad de av dem inneslutna i stående vågrörelse försatta luftpelarna. Det fenomen, som undersöktes, inskränkte sig sålunda icke blott till en enkel ljudledning från en fast kropp till en annan genom förmedling av ett homogent mellanliggande luftlager, utan var, synes det, av något mer komplicerad natur. Vid evakueringen minskades även lufttrycket i porerna av de träskivor, varav resonanslådorna voro sammanfogade, och otänkbart är icke, att även denna omständighet kunde hava inverkat på den observerade ljudstyrkan. Frågan om sambandet mellan det utom recipienten hörbara ljud, som alstras av en inom densamma befintlig ringklocka, och den klockan omgivande luftens täthet torde i varje fall knappast kunna besvaras genom försök av det här diskuterade slaget.

Ett försök att medelst en inom recipienten till en luftpump uppställd mikrofon mäta styrkan av det ljud, som vid olika förtunningsgrad av den inneslutna luften ifrån en utom recipienten befintlig ljudkälla nådde mikrofonen, gjordes av Stern [2]) men avlöpte resultatlöst på grund av hans mätningsinstruments alltför ringa känslighet, i det att recipientens glasvägg redan vid normalt lufttryck så

---

[1]) Den ena glasstaven var medelst en vanlig kork jämte ett på denna anbragt tjockt fettlager och den andra staven medelst en gummipropp isolerad från glasväggen. Även om dessa packningar före luftförtunningen kunde anses för »lösa», är det dock tydligt, att de vid ökad tryckskillnad antogo en allt mera »fast» karaktär.

[2]) G. Stern, Wied. Ann. **42**, p. 622; 1891.

starkt avskärmade ljudet, att någon verkan på mikrofonen icke ens i detta fall kunde påvisas.

2. För ljudstyrkan J, definierad såsom den på tidsenheten genom en mot fortplantningsriktningen vinkelrät ytenhet transporterade energin, har man enligt Lord Rayleigh[1]) uttrycket

$$J = {}^1/_2\, \varrho\, a \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A^2,$$

varest ϱ betecknar mediets täthet, a ljudets fortplantningshastighet, λ den ifrågavarande tonens våglängd (i samma medium) och A dess amplitud. Emedan hos en och samma gas a och λ äro oberoende av ϱ, bör enligt detta uttryck ljudstyrkan vara proportionell mot gasens täthet ϱ och således även mot dess tryck. Att detta gäller även för styrkan av det ljud, som höres utom det kärl, inom vilket gasen av den variabla tätheten är innesluten, förutsättes ock av Stokes[2]) vid hans undersökning av Leslie's fenomen (se nedan sid. 13). Att åter den subjektiva uppskattningen av ljudstyrkans beroende av mediets täthet icke överensstämmer med nyssnämnda teoretiska slutsats kan tänkas bero på örats av psykofysikerna konstaterade relativt ringa känslighet för ljudstyrkedifferenser. Lord Rayleigh (l. c.) varnar i själva verket för en förväxling av det genom ovanstående formel angivna mekaniska intensitetsmåttet med den medelst örat uppfattade ljudstyrkan. Med Sieveking's och Behm's tidigare nämnda försöksresultat överensstämmer den nyssnämnda teoretiska slutsatsen i varje fall icke.

3. Medelst den på en användning av mikrofonen grundade metod för mätning av ljudets styrka, som jag beskrivit i en föregående uppsats[3]), har jag nyligen utfört några försök för besvarande av den här uppställda frågan.

Sedan det visat sig, att den i samma uppsats beskrivna akustiska oscillatorn (glimmermembran med elektromagnetiskt driven hammare), placerad under recipienten till en

---

[1]) Lord Rayleigh, Theory of Sound, II, p. 16; 1878.

[2]) Stokes, Papers, IV, p. 313; 1904.

[3]) K. F. Lindman, Finska Vet. Soc:s Öfversigt, 58, A, N:o 7; 1915.

luftpump, redan vid normalt lufttryck gav en alldeles för svag verkan, använde jag såsom ljudkälla en elektrisk ringklocka, vilken därvid drevs med en batteriström av 8 volts spänning. (Själva klockan hade, som vanligt, formen av en kalott, vars basdiameter var = 7 cm och höjd = 2 cm; dess huvudton motsvarade närmast d_3). Med tillhjälp av en 108 cm lång ljudtratt (basdiametrarna = resp. 31 och 4 cm), placerad mellan recipienten och mikrofonen, samt en stor konkav metall-spegel, uppställd på motsatta sidan om recipienten (resp. ljudkällan), erhöll jag slutligen en för ändamålet tillräcklig verkan på mikrofonen. Avståndet mellan denna och ringklockan var även vid denna anordning så stort, att några genom induktion alstrade störingar icke gjorde sig märkbara. För evakueringen använde jag en oljeluftpump, som medelst en gummislang stod i förbindelse med det av recipienten begränsade rummet, inom vilket klockan — på ett tjockt lager av vadd — var uppställd möjligast symmetriskt [1]). För mätning av tryck, större än de, som kunde avläsas medelst luftpumpens egen manometer, användes en av ett i kvicksilver nedstående glasrör bestående manometer, varjämte det yttre lufttrycket (= utgångstrycket) självfallet avlästes på en barometer. Sedan luften först utpumpats ända till ett tryck av några mm:s kvicksilverhöjd, då endast ett ytterst svagt ljud kunde med örat förnimmas, insläpptes med tillhjälp av en i gummislangen inkopplad tregrenig kran ny luft, som därvid strömmade genom svavelsyra och kalciumklorid och följaktligen var möjligast torr. Utgående från ett tryck, lika med det yttre lufttrycket, utpumpades sedan efterhand luften från recipienten, varvid ljudets verkan på mikrofonen observerades vid olika tryck. För kontrollens skull upprepades därefter försöket i omvänd ordning, d. v. s. så, att lufttrycket successivt ökades. Då det

[1]) Den av en tjock järnskiva bestående »tallriken» var i sin mitt försedd med tvenne hål, av vilka det ena stod i förbindelse med luftpumpen, medan de till ringklockan gående ledningstrådarna voro införda genom det andra (med harts tillsmälta) hålet. För att något ljud icke skulle fortplantas genom ledningstrådarna, utgjordes dessa inom recipienten av tvenne böjliga $^1/_2$ m långa snodder av koppartråd.

icke var alldeles otänkbart, att recipientens dimensioner i någon mån kunde inverka pa försöksresultatet, utfördes försöket med tvenne olika stora, i det närmaste cylinderformiga recipienter, n:o 1 och n:o 2, vilkas (inre) diametrar voro resp. 12 och 18 cm och höjder 20 och 30 cm. Glasväggen hade hos den förra en tjocklek av c:a 2,5 mm och hos den senare 6 mm. Denna olikhet i avseende å glasväggens tjocklek inverkade emellertid endast i jämförelsevis ringa grad på styrkan av det utom recipienten förnimbara ljudet, förutsatt att luften under recipienten icke kommunicerade med den yttre luften. Vid de slutliga mätningarna erhöllos de i tabellerna I och II anförda värdena. Den inneslutna luftens tryck är här betecknat med *p* och det mot ljudstyrkan proportionella (korrigerade) galvanometerutslaget med *i*.

Tabell I. Recipienten n:o 1.

p cm Hg	*i* mm	Medelvärde av *i* mm
76	80 83 85 76 76	80
61	70 70 75 75 70	72
46	45 43 45 50 52	46

p cm Hg	i mm	Medelvärde av i mm
33	35 30 30 32 25 34	31
19	15 14 14 15 14	14,4
11	8 8 8 7 7	7,6
3	0	0
23	18 16 17 14 15	16,0
50	75 70 70 70 66	70
76	79 77 83 86	81

Tabell II. *Recipienten n:o 2.*

p cm Hg	i mm	Medelvärde av i mm
76	45, 50, 45, 50, 47	47
49	34, 35, 39, 33, 36	35
36	18, 21, 24, 22	21
21	9, 7, 8, 8, 7	7,8
10	3, 3, 3	3,0
3	0	0
37	17, 21, 19	19
54	33, 35, 40, 40, 37	37

p cm Hg	i mm	Medelvärde av i mm
76	47 50 47 47 47	48

Oaktat noggrannheten av dessa mätningar icke är synnerligen stor, i det att de enskilda värdena i vissa fall icke så litet avvika från varandra, finner man dock, att de kurvor (I och II i fig. 1), som grafiskt framställa i såsom funktion av p, atminstone närmelsevis hava formen av räta linjer [1]. *Intensiteten av det utom recipienten hörbara ljud, som alstrades av den inom densamma befintliga ringklockan, var således* (inom försöksfelens gränser) *omvänt proportionell mot den av recipienten inneslutna luftens tryck och således även mot dess täthet.* Att intensiteten sålunda i verkligheten avtager vida hastigare med trycket, än vad man med örat subjektivt förnimmer, utgör ett ganska slaende exempel på det mänskliga örats ringa känslighet för intensitetsdifferenser å ena sidan och dess utomordentligt stora känslighet för de svagaste ljud å andra sidan. Det sistnämnda framgår tydligt t. ex. därav, att man ännu vid 3 cm:s tryck, då ljudstyrkan enligt de anförda observationerna var på sin höjd någon enda procent av den ursprungliga ($p = 76$ cm), ännu på ett ganska långt avstånd mycket tydligt kunde med örat förnimma det ifrågavarande ljudet.

Att kurvorna I och II något divergera beror väl till någon del pa den i de båda fallen olika tjockleken av recipientens vägg (jmf. sid. 7), men kan även förklaras genom en icke fullkomligt lika uppställning (konfiguration) av apparaterna.

[1]) I fig. 1 äro de vid fortsatt minskning av trycket erhållna kurvpunkterna betecknade med o, de vid successiv ökning av p erhållna med ×. Man finner, att de båda slagen av punkter i vartdera fallet ganska väl sammangå med varandra.

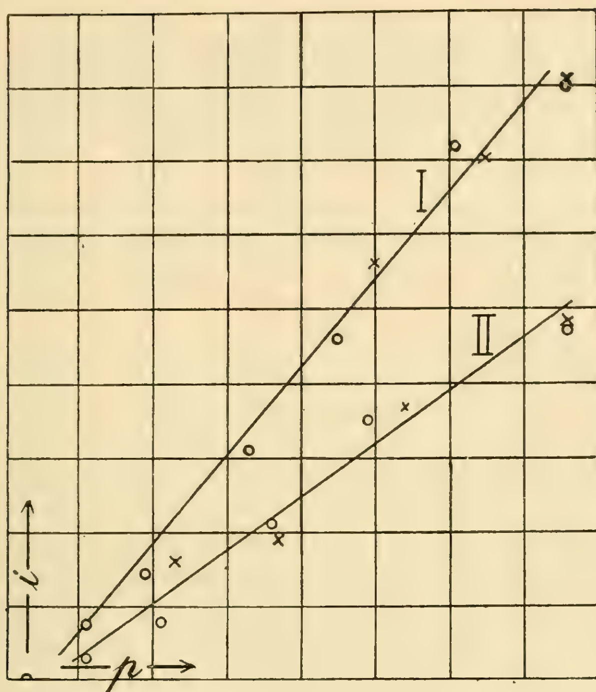


Fig. 1.

Att den av försöken dragna slutsatsen angående sambandet mellan ljudstyrkan och luftens täthet överensstämmer med vad man teoretiskt kunnat vänta sig utgör en bekräftelse av den av andra försök [1]) tidigare dragna slutsatsen, att galvanometerutslagen vid den använda mätningsmetoden voro proportionella mot den genom formeln på sid. 5 definierade ljudstyrkan.

B. Om ljudets fortplantning genom kolsyra (och vätgas).

4. Angående ljudets ledning genom andra gaser än luft föreligga, såsom även Auerbach [2]) framhållit, endast mycket få observationer, hänförande sig huvudsakligen till

[1]) Se K. F. Lindman, Finska Vet. Soc:s Öfversigt, 58, A, N:o 7, p. 11; 1915 och 59, A, N:o 8, p. 28; 1915.

[2]) F. Auerbach, Akustik, Bd. II i Winkelmann's Handb. d. Physik, p. 558; 1909.

kolsyra, väte, vatten- och eterånga. Enligt vad Neureneuf[1]) uppger, skulle Hawksbee[2]) uttalat satsen, att de olika gasernas ljudledningsförmågor vore proportionella mot deras tätheter. Emedan de första kvantitativa försöken över ljudets styrka enligt Auerbach[3]) utfördes först i medlet av 1800-talet, synes det knappast sannolikt, att Hawksbee, en samtida till Newton, skulle till stöd för nyssnämnda sats hava kunnat åberopa andra än de kvalitativa försök, han utförde med en i en glasballong innesluten ringklocka.

Av sina försök angående ljudets ledning genom ett med kolsyra fyllt 2 m långt och 5 cm vitt järnrör drog Neureneuf (l. c.) den slutsatsen, att kolsyrans ljudledningsförmåga vid normalt tryck vore 1,74 gånger så stor som luftens, vilket ungefär motsvarar potensen $^4/_3$ av täthetsförhållandet. Såsom ljudkälla använde han en klocka, på vilken slog en hammare, driven med ett urverk, och såsom fonometer en sensitiv låga, vars avstånd från rörets bortre ända förändrades (genom flyttning av röret jämte ljudkällan), tills verkan på lågan i det närmaste upphörde. Järnröret var turvis fyllt med kolsyra och med luft, varvid för förhållandet mellan de avstånd, på vilka lågan ännu reagerade, erhölls medelvärdet 1,32. Förutsättande att ljudstyrkan avtog i samma mån som kvadraten på avståndet från rörets ända ökades, erhöll Neureneuf sålunda för intensitetsförhållandet värdet $(1,32)^2$, vilket ganska nära överensstämmer med $(1,529)^{4/3}$, d. v. s. med potensen $^4/_3$ av täthetsförhållandet. Antagandet att ljudstyrkans avtagande med avståndet vid Neureneuf's försök skulle följt den inversa kvadratlagen är emellertid icke berättigat, emedan denna lag förutsätter, att ljudvågorna utbreda sig från sin utgångspunkt med lika

[1]) N. Neureneuf, Comptes rendus, *96*, p. 1312; 1883.

[2]) Hawksbee, vilken efterträdde Hooke såsom »curator of experiments» vid Royal Society i London, sammanfattade, enligt vad Violle (Lehrb. d. Physik, II, p. 4; 1893) uppger, sina undersökningar i ett arbete »Physico-mechanical experiments», London 1709, vilket tyvärr icke varit mig tillgängligt.

[3]) F. Auerbach, l. c., p. 232. — Kultur d. Gegenwart, III,1 (Physik), p. 85; 1914.

styrka i alla riktningar, vilket, enligt vad jag genom särskilda försök konstaterat, alls icke är fallet med de ljudvågor, som utgå från ändan av ett rör. Genom direkta försök rörande ljudstyrkans avtagande med avståndet från en dylik rörända har jag även fastställt, att ett avtagande i omvänd proportion mot avståndets första potens därvid närmare motsvarar verkligheten än den inversa kvadratlagen [1]). Antager man, att ljudstyrkan vid Neureneuf's försök skulle varit exakt omvänt proportionell mot avståndet, skulle man för förhållandet mellan kolsyrans och luftens ljudledningsförmågor erhålla värdet 1,32, vilket, såsom man finner, är något mindre än täthetsförhållandet (1,53). Då emellertid ljudstyrkan möjligen avtog i någon mån hastigare med avståndet, än vad vi just förutsatte, synas Neureneuf's försök i verkligheten icke alldeles oförenliga med den Hawkbee'ska satsen. Beträffande Neureneuf's försöksanordning kan dessutom anmärkas, att den i järnröret inneslutna gaspelaren kan tänkas hava blivit försatt i en stående vågrörelse, vars intensitet var beroende av ljudets fortplantningshastighet i den ifrågavarande gasen och dennas härav beroende resonansverkan. Vid en senare undersökning [2]) fann Neureneuf det även nödvändigt att något modifiera sin förut använda försöksanordning. Han såg sig emellertid nu i stånd att utföra endast kvalitativa försök, vilka, egendomligt nog, ledde till helt andra resultat än de väntade. Sålunda fann han, att en (i ett rör innesluten) kolsyrepelare nu alstrade en större försvagning av det genom densamma gångna ljudet än en lika stor luftpelare, vilket han antog kunna förklaras genom en verkan av reflexionerna vid skiljeytorna (kolsyrepelarens ändytor). En vätgaspelare åstadkom däremot under samma förhållanden en mindre försvagning av ljudets intensitet än en lika stor luftpelare.

Detta sistnämnda resultat var så mycket mera oväntat, som det syntes stå i strid med ett av Leslie [3]) först utfört

[1]) För dessa och några andra därmed sammanhängande försök ämnar jag redogöra i en följande uppsats.

[2]) N. Neureneuf, Comptes rendus *98*, p. 1264; 1884.

[3]) J. Leslie, Trans. Cambr. phil. Soc. *1*, p. 267; 1867, citerad enligt F. Auerbach, l. c.; p. 562.

och av Tyndall[1]) sedermera upprepat försök, enligt vilket vätgas, som införes i en förut evakuerad glasballong, icke förstärker, utan tvärtom yttermera försvagar ljudet av en inom ballongen upphängd ringklocka. Neureneuf sökte förklaringen till sitt från detta försök avvikande resultat däri, att medan vid det sistnämnda försöket vibrationerna meddelade sig från en fast kropp (ringklockan) omedelbart till den undersökta gasen, de vid den av honom använda försöksanordningen fortplantade sig från en gasformig kropp till en annan dylik.

För den kinetiska gasteorin vore det utan tvivel, såsom även Neureneuf[2]) framhåller, av betydelse, att gasernas ljudledningsförmåga bleve närmare undersökt.

5. Av de i det teoretiska uttrycket för ljudstyrkan (se sid. 5) ingående kvantiteterna är tydligen våglängden λ proportionell mot fortplantningshastigheten a. Ljudstyrkan J skulle i enlighet härmed förändra sig från en gas till en annan på samma sätt som förhållandet mellan tätheten (ϱ) och fortplantningshastigheten eller, vilket är detsamma, såsom produkten av trycket och kvadratroten ur normaltätheten (= tätheten vid trycket 1) och således vid lika tryck såsom kvadratroten ur tätheten. Saken är dock i verkligheten, enligt vad Stokes[3]) visat, icke alldeles så enkel. Om nämligen en kropp, t. ex. ett klot, rör sig i ett medium, alstrar den på främre sidan en ström av mediet i rörelseriktningen, vilken utjämnas genom en samtidig bakåt riktad återströmning runt omkring sidorna. Försättes kroppen i hastiga svängningar, alstras förtätningar och förtunningar, som giva upphov till ljudvågor, varvid ett inflytande av de laterala strömmarna på ljudvågornas amplitud gör sig gällande och det så mycket mera, ju större ljudets fortplantningshastighet i mediet är. Den på det tidigare nämnda sättet beräknade ljudstyrkan måste på grund härav multipliceras med en faktor, för vilken Stokes med tillhjälp av sfäriska funktioner härlett ett komplicerat uttryck. Maximi-

---

[1]) J. Tyndall, Der Schall, p. 8; 1874.

[2]) N. Neureneuf, Comptes rendus, *96*, p. 1314; 1883.

[3]) G. G. Stokes, Papers, *4*, p. 299; 1904.

värdet för denna faktor är enligt Stokes = 1,15, motsvarande en förstärkning av ljudet med 15 %. För de förhållanden, som sannolikt rådde vid Leslie's ovannämnda försök, har dock den ifrågavarande faktorn ett mycket litet värde, vilket även förklarar den utomordentligt stora ljuddämpningsförmåga, som vid detta försök kännetecknade vätgasen [1]). Medan ljudstyrkan vid detta försök enligt Stokes antagande var närmelsevis proportionell mot gasens normaltäthet, upphöjd till potensen $^5/_2$, vore den i ett annat extremt fall (λ mycket liten) proportionell mot kvadratroten ur samma normaltäthet. Det gasen omslutande kärlets dimensioner vore därjämte av inflytande på ljudstyrkan, så att redan en fyrdubbling av dessa dimensioner vore tillräcklig för att medföra en omvändning av försöksresultatet. Någon enkel relation existerar sålunda icke mellan ljudstyrkan och gasens numeriska konstanter och även om samtliga experimentella data i ett givet fall vore bekanta, är det, såsom Stokes framhåller, icke möjligt att utan tillhjälp av särskilda mer eller mindre osäkra antaganden teoretiskt beräkna ljudstyrkan.

6. I sammanhang med de i moment 3 beskrivna försöken och med användning av samma försöksanordning utförde jag några försök angående ljudets fortplantning genom kolsyra ävensom vätgas (försöken med den sistnämnda voro dock egentligen endast av förberedande natur).

Kolsyran (CO_2), som torkades medelst svavelsyra och klorkalcium, infördes i recipienten n:o 2 efter dennas evakuering på samma sätt som luften vid de tidigare beskrivna försöken, *ökade*, såsom av tabell III framgår, styrkan av det utom recipienten (densamma som på sid. 7 och i tabell II betecknats såsom n:o 2) hörbara ljudet.

---

[1]) I ren vätgas (av normalt tryck) skulle i det av Stokes betraktade fallet ljudstyrkan minskas till c:a $^1/_{800}$, i en blandning av vätgas med till $^1/_{100}$ förtunnad luft till c:a $^1/_6$ och i en blandning av vätgas med till $^1/_2$ förtunnad luft till $^2/_5$.

Tabell III. Recipienten n:o 2.

Den i recip. inneslutna gasen	p cm Hg	i mm	Medelvärde av i mm
luft	76	75 70 70	72
kolsyra	76	110 105 112 115	111
luft	76	70 67 68	68

Förhållandet mellan medelvärdet för CO_2 och det för luft är sålunda:

$$111 : \frac{72+68}{2} = 1{,}59,$$

vilket värde icke mycket skiljer sig från förhållandet mellan de båda gasernas tätheter (1,53). *Vid den av mig använda försöksanordningen var sålunda förhållandet mellan kolsyrans och luftens ljudledningsförmågor vid normalt tryck approximativt lika med förhållandet mellan de båda gasernas tätheter.* Emedan, enligt vad tidigare nämnts, ljudstyrkans förändring vid variation av den ljudkällan omgivande gasen är beroende av försöksanordningen, kan detta resultat icke betraktas såsom allmängiltigt och således icke heller såsom någon bekräftelse av Hawkbee's sats (se ovan sid. 12).

7. Försöken med vätgas försvårades därigenom att den elektriska ringklockan på grund av explosionsfaran (gnistbildningen på strömmens avbrottsställe) icke kunde användas såsom ljudkälla (då dess hammare försöksvis drevs medelst en särskild utom recipienten befintlig ströminterruptor, erhölls en alltför svag verkan).

För att med användning av den på sid. 5 omnämnda av en glimmermembran jämte elektromagnetisk hammare bestående oscillatorn erhålla en mätbar verkan insköts ett stycke metalltråd under den mot mikrofonen vända delen av recipientens på järntal'riken vilande rand, varigenom åstadkoms en direkt kommunikation av det av recipienten begränsade rummet med den yttre luften. Då nämnda rum var fyllt med luft, erhölls medelst den nyssnämnda oscillatorn ett galvanometerutslag av c:a 25 skaldelar, varemot en fyllning med vätgas gav blott 2 à 3 mm stora utslag. *Vätgasen åstadkom sålunda en rätt betydande försvagning av ljudstyrkan.* Denna försvagning överensstämmer till sin storleksordning närmelsevis med den, som S t o k e s (se noten 1 på sid. 15) under förutsättning av en försöksanordning, överensstämmande med den av L e s l i e använda, beräknat för en blandning av vätgas (av normalt tryck) med till $^1/_{100}$ förtunnad luft. Fullkomligt fri från luft torde den av mig använda vätgasen icke heller varit (tillföljd av beröringen med den yttre luften måste tydligen en diffusion i någon mån hava gjort sig gällande). Med tillhjälp av en förbättrad försöksanordning hoppas jag framdeles bliva i tillfälle att närmare undersöka ljudets ledning genom vätgas.

C. Zusammenfassung der Ergebnisse.

8. Durch Versuche mit einer elektrischen Klingel (von konstanter Wirkung) unter dem Rezipienten einer Luftpumpe ist in dieser Arbeit nachgewiesen worden, dass — in Uebereinstimmung mit der Theorie aber in Widerspruch zu gewissen älteren Versuchsergebnissen — die objektiv gemessene Schallstärke der Dichte der eingeschlossenen Luft direkt proportional ist (die subjektiv empfundene Schallstärke nimmt dagegen bei fortschreitender Verdünnung viel langsamer ab als die Dichte der Luft). Die Uebereinstimmung dieses Ergebnisses mit den Forderungen der Theorie bildet zugleich eine Bestätigung des aus anderen Versuchen früher gezogenen Schlusses, dass bei der angewandten Messungs-

methode die Galvanometerausschläge dem mechanischen Masse der Schallstärke (siehe oben p. 5) proportional waren.

Durch Variation des vom Rezipienten eingeschlossenen Gases wurde objektiv festgestellt, dass bei der betreffenden Versuchsanordnung die Schallstärke mit der Normaldichte des Gases zunahm und zwar war diese Zunahme beim Übergang von Luft zu Kohlensäure (CO_2) dem Dichtezuwachs angenähert proportional, während beim Austausch der Luft gegen Wasserstoff die Schallstärke zu etwa $^1/_{10}$ ihres früheren Wertes abnahm.

Weil diese bei der Variation des die Schallquelle umgebenden Gases eintretende Veränderung der Schallstärke von der Versuchsanordnung abhängig ist, kann ein für diese Veränderung allgemein geltendes Gesetz nicht aufgestellt werden.

Helsingfors, Physikalisches Institut der Universität, im August 1915.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 10.

Om inverkan av fuktighet och tryck på några pulverblandningars elektriska ledningsmotstånd.

Av

Harald Lunelund.

(Meddelanden från fysikaliska laboratoriet vid universitetet i Helsingfors. N:o 29.)

Innehållsförteckning.

I tre tidigare offentliggjorda undersökningar [1]) har jag behandlat frågan om fuktighetens inverkan på den elektriska ledningsförmågan hos ett antal pulverformiga kroppar. I det följande skall i anslutning därtill redogöras för resultaten av mina mätningar av *fuktighetens* och *tryckets* inflytande på den elektriska ledningsförmågan hos *blandningar* av vissa pulver.

Vid undersökningarna av blandningarna var det självfallet av vikt att de i dem ingående beståndsdelarnas ledningsmotstånd voro möjligast olika. Tidigare undersöknin-

---

[1]) Harald Lunelund, Über die elektrische Leitfähigkeit schlecht leitender Substanzen, Öfvers. af Finska Vet.-Soc. Förh. Bd. LV. 1912—1913, Afd. A. N:o 3, ävensom Über die Einwirkung der Feuchtigkeit auf das elektrische Leitungsvermögen pulverförmiger Substanzen, ibid. N:o 13 och Widerstandsmessungen an pulverförmigen Isolatoren, Öfvers. af Finska Vet.-Soc. Förh. Bd. LVI. 1913—1914, Afd. A. N:o 1.

gar[1]) hade givit vid handen att fint glimmerpulver har ett jämförelsevis stort motstånd, under det pulver av kvarts och fältspat leda relativt väl i fuktigt tillstånd. Dessa ämnen kommo därför till användning. Emedan för det mesta nytt pulver måste framställas, kunde tidigare funna resultat ej användas, utan vardera utgångssubstansens motstånd bestämdes på nytt, innan de blandades i olika proportioner. Då även pulver av röd tegelsten har ett ganska stort ledningsmotstånd, undersöktes blandningar därav med kvarts och fältspat. Dock visade sig tegelstenspulvret överhuvud mindre lämpligt.

Dessutom undersöktes inverkan av fyra olika tryck på ledningsmotståndet hos röd tegelsten samt hos blandningar av röd tegelsten med kvarts och glimmer med kvarts vid konstant fuktighet.

Försöksanordning.

Liksom vid de å sid. 1 nämnda undersökningarna av olika pulvers ledningsförmaga kom även vid föreliggande mätningar Wheatstone's brygga med växelström och telefon till användning. Sedan pulvret siktats, så att storleken av kornen var högst 0,36 mm, och fuktats med destillerat vatten samt noga omrörts, placerades det i en ihålig ebonitcylinder mellan två blankpolerade mässingskivor, vid vilka ledningstrådarna voro fästade. Den övre mässingskivan belastades med en viss vikt, och motståndet bestämdes genom 10 inställningar. Därefter uttogs det fuktiga pulvret, uppvägdes och upphettades försiktigt på sandbad i en för varje gång på nytt utglödgad porslinsskål, tills vikten var konstant. På grund av viktsförlusten beräknades sedan pulvrets fuktighetshalt.

Vid undersökningarna kommo två olika ebonitcylindrar till användning. Den ena cylinderns dimensioner voro: inre diameter 7,38 cm och höjd 1,07 cm. Belastningen var 780 g, utom vid de speciella undersökningarna över tryckets invärkan, se sid. 15. Motsvarande tal för den andra cylindern voro:

[1]) l. c.

inre diameter 3,53 cm och höjd 3,98 cm, belastningen var i regeln 5,041 kg. Den senare cylinderns ledningsmotstånd var alltså teoretiskt 15,89 gånger så stort som den förras, ifall båda voro fyllda med samma substans ända upp till randen. — Emellertid växlade, enligt vad mätningar med en mikrometerskruv gåvo vid handen, även vid samma belastning skikthöjderna något, och då olika tryck användes, voro variationerna naturligtvis rätt stora. Vid varje motståndsmätning bestämdes därför skikthöjden som medeltal av observationer å tre olika ställen.

För att ernå god kontakt med den övre mässingskivan (en omständighet av stor vikt), begagnades en liten mässingskiva, som noggrant passade in i den lilla ebonitcylindern och vid växande tryck småningom sjönk allt djupare in i den. På mässingskivan ställdes en liten ihålig ebonitcylinder, vilken på den ena sidan var försedd med en springa för upptagande av ledningstråden. På denna cylinder kunde sedan olika vikter placeras.

Vid försöken med den låga ebonitcylindern användes två lika stora kvadratiska mässingskivor med en sidolängd av 8,01 cm och en tjocklek av 0,3 cm samt en vikt av 162 g. Motsvarande tal för den mindre mässingskivan voro 3,52 cm, 0,3 cm och 32 g.

Vid påfyllandet av den högre ebonitcylindern tillsattes pulvret i tre omgångar, c:a $^1/_3$ av mängden varje gång och däremellan utsattes pulvret för det bestämda trycket för att få massan möjligast homogen. För att kontrollera att kontakten mellan pulvret och den övre mässingskivan värkligen var god, påsattes först en genomskinlig glasskiva, varigenom eventuella ojämnheter kunde upptäckas och utjämnas genom tillsats av mera pulver.

I. Fuktighetens inverkan på ledningsmotståndet.

Försök med tunna skikt.

Vid dessa försök användes den låga ebonitcylindern och ett tryck av 780 g. Innan blandningarna undersöktes, kontrollerade jag de däri ingående rena substansernas resp. motstånd.

Kvarts.

Vid undersökningarna användes ett fint slammat kvartspulver, vars ledningsmotstånd jag redan tidigare bestämt med tillhjälp av den låga ebonitcylindern. Kontrollmätningarna gåvo resultat, som vid högre fuktighetshalt väl överensstämde med förut funna värden, men vid lägre fuktighet voro en del motstånd något mindre. Synbarligen var kontakten i det senare fallet bättre. Därjämte förefalla olika slag av destillerat vatten att giva något avvikande resultat, speciellt om vattnet förvarats en längre tid. Så t. ex. erhöll jag av denna orsak för glimmer två parallella motståndskurvor.

Resultaten framgå av följande tabell, där motstånden i likhet med tab. II—VII äro beräknade för en medelskikthöjd av 1,08 cm.

Tabell I.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
49,256	48,737	0,519	1,05	11,010	$436,1 \times 10^3$
43,829	43,027	0,802	1,83	8,778	$347,7 \times 10^3$
35,206	34,181	1,025	2,91	6,006	$237,9 \times 10^3$
46,558	44,916	1,642	3,53	4,206	$166,6 \times 10^3$
40,116	38,200	1,916	4,78	3,695	$146,3 \times 10^3$
41,067	38,684	2,383	5,80	2,200	$87,14 \times 10^3$
44,946	41,218	3,728	8,29	1,438	$57,19 \times 10^3$
39,130	35,341	3,789	9,68	973,6	$38,56 \times 10^3$
50,438	42,817	7,621	15,1	596,7	$23,62 \times 10^3$
43,377	35,465	7,912	18,2	569,6	$22,56 \times 10^3$

Glimmer.

Emedan blott föga glimmerpulver återstod efter mina tidigare mätningar, framställde jag nytt genom att fila glimmerblad och blandade sorgfälligt tillsamman det nya och det gamla pulvret. De sist använda glimmerbladen voro något mörkare än de tidigare begagnade, varför resulta-

ten av kontrollmätningarna ej äro direkt jämförbara med de förut vunna resultaten. I nedanstående tabell hänföra sig liksom hos kvarts motstånden till en skikthöjd av 1,08 cm. I själva värket varierade de naturligtvis något och uppmättes varje gång med mikrometersskruv, såsom å sid. 3 framhållits.

Tabell II.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
18,710	17,881	0,829	4,43	106,600	$4{,}222 \times 10^3$
21,173	21,095	1,078	5,09	60,220	$2{,}385 \times 10^3$
21,645	20,227	1,418	6,55	25,540	$1{,}012 \times 10^3$
19,937	18,255	1,682	8,44	16,730	$662{,}7 \times 10^3$
23,784	21,026	2,758	11,6	9,093	$360{,}2 \times 10^3$
23,495	19,194	4,301	18,3	3,215	$127{,}3 \times 10^3$
28,491	21,062	7,432	26,1	1,467	$58{,}11 \times 10^3$
30,666	20,033	10,633	34,7	908,4	$35{,}98 \times 10^3$

Blandning av 75 % glimmer och 25 % kvarts.

18,750 g glimmer blandades sorgfälligt med 6,250 g kvarts.

Tabell III.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
21,952	21,487	0,465	2,12	67,650	$2{,}680 \times 10^3$
21,911	21,165	0,746	3,41	27,070	$1{,}072 \times 10^3$
23,349	22,304	1,045	4,48	14,120	$559{,}3 \times 10^3$
20,062	18,750	1,312	6,54	9,731	$385{,}4 \times 10^3$
22,549	20,630	1,919	8,51	6,605	$261{,}6 \times 10^3$
24,560	21,265	3,295	13,4	2,176	$86{,}19 \times 10^3$
27,657	22,129	5,528	20,0	879,7	$34{,}84 \times 10^3$
30,130	21,763	8,367	27,8	618,0	$24{,}48 \times 10^3$
36,229	23,606	12,623	34,8	276,5	$10{,}95 \times 10^3$

Blandning av 50 % glimmer och 50 % kvarts.

23,654 g av den å sid. 5 omnämnda blandningen, innehållande 25 % kvarts, blandades sorgfälligt med 11,827 g rent kvartspulver.

Tabell IV.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
30,905	30,358	0,547	1,77	17,170	680,1 $\times 10^3$
33,575	32,742	0,833	2,48	12,030	476,5 $\times 10^3$
28,669	27,031	1,638	5,71	5,858	232,0 $\times 10^3$
28,167	25,736	2,431	8,63	2,359	93,44 $\times 10^3$
32,038	28,102	3,936	12,29	1,311	51,93 $\times 10^3$
33,299	26,990	6,309	18,95	567,0	22,26 $\times 10^3$
37,668	28,031	9,637	25,58	468,0	18,54 $\times 10^3$
46,540	33,771	12,769	27,44	140,7	5,573 $\times 10^3$
49,078	32,740	16,338	33,29	78,10	3,093 $\times 10^3$

Blandning av 25 % glimmer och 75 % kvarts.

22,000 g av den å sid. 6 omnämnda blandningen, innehållande 50 % kvarts, blandades sorgfälligt med lika mycket rent kvartspulver.

Tabell V.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
38,279	37,664	0,615	1,64	12,570	497,9 $\times 10^3$
36,977	36,045	0,932	2,52	7,355	291,3 $\times 10^3$
34,869	33,963	1,906	5,47	3,614	143,1 $\times 10^3$
35,198	32,972	2,226	6,32	2,457	97,32 $\times 10^3$
37,967	34,191	3,776	9,95	1,120	44,36 $\times 10^3$
39,031	35,338	4,693	12,0	776,0	30,74 $\times 10^3$
40,987	33,165	7,822	19,1	278,4	11,03 $\times 10^3$
51,455	39,159	12,296	23,9	127,4	5,046 $\times 10^3$

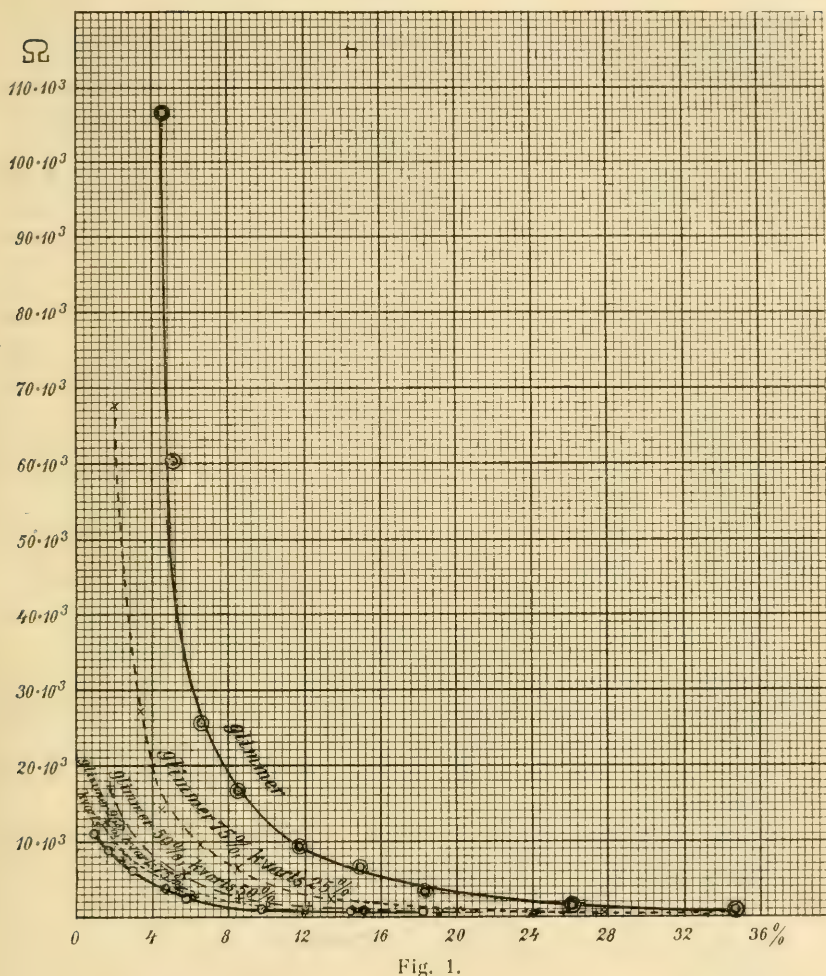


Fig. 1.

De i tabellerna I—V anförda resultaten åskådliggöras grafiskt i fig. 1. Som man kunde vänta, minskas småningom blandningens motstånd, då kvartshalten ökas. För närmare diskussion av resultaten hänvisas till sid. 17.

Röd tegelsten.

Emedan detta pulver till största delen framställdes kort före mätningarna av andra tegelstenar än de tidigare använda,

äro nedanstående resultat ej jämförbara med mina tidigare mätningar, i synnerhet som vid de sistnämnda ingen förberedande glättning med glasskiva företogs. Då motståndsbestämningarna med rött tegelstenspulver erbjödo något större svårigheter än de med glimmer och kvarts och gåvo mindre noggranna resultat, gjordes ej mindre än 15 kontrollmätningar.

Tabell VI.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
44,798	44,421	0,377	0,84	19,260	$762,9 \times 10^3$
42,403	41,879	0,524	1,24	18,430	$730,0 \times 10^3$
47,048	45,943	1,105	2,35	14,990	$593,7 \times 10^3$
46,845	45,311	1,534	3,27	13,970	$553,3 \times 10^3$
46,532	44,416	2,116	4,64	11,870	$470,2 \times 10^3$
46,841	44,060	2,780	5,93	9,207	$364,7 \times 10^3$
44,613	41,241	3,372	7,56	7,779	$308,1 \times 10^3$
46,438	42,295	4,143	8,92	6,410	$253,9 \times 10^3$
47,716	41,954	5,762	12,1	4,165	$165,0 \times 10^3$
47,431	40,783	6,648	14,0	3,080	$122,0 \times 10^3$
53,104	44,491	8,613	16,2	1,626	$64,40 \times 10^3$
55,223	44,431	10,792	19,5	808,6	$32,03 \times 10^3$
52,564	41,183	11,381	21,7	576,4	$22,83 \times 10^3$
55,003	42,004	12,999	23,6	193,5	$7,664 \times 10^3$
64,133	47,707	16,426	25,6	122,8	$4,864 \times 10^3$

Blandning av $66^2/_3$ % rött tegelstenpulver och $33^1/_3$ % kvarts.

35,868 g rött tegelstenpulver blandades sorgfälligt med 17,934 g kvartspulver.

Tabell VII.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
40,839	40,434	0,405	0,99	10,800	427,8 $\times 10^3$
51,781	49,841	1,940	3,75	5,002	198,1 $\times 10^3$
46,803	44,252	2,551	5,45	3,810	150,9 $\times 10^3$
43,227	39,883	3,344	7,74	2,925	115,9 $\times 10^3$
50,215	45,508	4,707	9,37	2,332	92,37 $\times 10^3$
47,179	41,659	5,520	11,7	1,719	68,09 $\times 10^3$
49,985	41,869	8,116	16,2	762,5	30,20 $\times 10^3$
57,181	44,262	12,919	22,59	100,6	3,985 $\times 10^3$

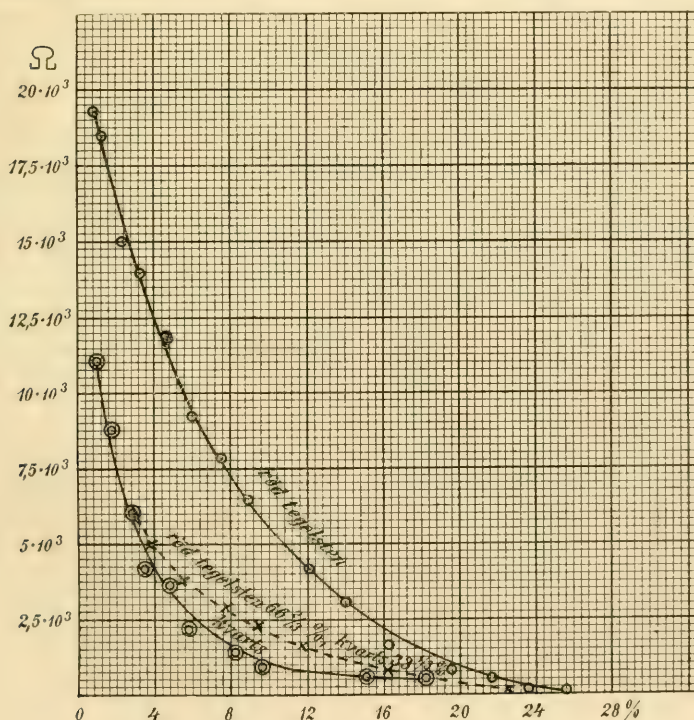


Fig. 2.

Såsom av fig. 2. framgår, äga de kurvor, som åskådliggöra resultaten i tab. VI och VII, ett egendomligt förlopp, i det kurvan för blandningen vid hög och låg fuktighet starkt närmar sig kurvan för kvarts, men däremellan rätt betydligt avviker från densamma. Märkvärdigt stor förefaller den minskning av tegelstenspulvrets motstånd, som åstadkommes genom tillsats av blott 50 % kvarts. Därför gjordes mätningar med samma pulver och den höga ebonitcylindern vid ett tryck av 5,041 kg. Jämför sid. 11.

Försök med tjocka skikt.

Vid dessa försök användes den höga ebonitcylindern och ett tryck av 5,041 kg. Motstånden i tabellerna äro beräknade för en medelskikthöjd av 40 mm.

Röd tegelsten.

Tabell VIII.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
46,136	44,349	1,787	3,87	41,300	$101,0 \times 10^3$
44,621	42,421	2,200	4,93	39,710	$97,15 \times 10^3$
43,703	40,225	3,478	7,96	28,390	$69,46 \times 10^3$
43,787	39,639	4,148	9,47	24,180	$59,16 \times 10^3$
46,734	40,464	6,270	13,42	13,800	$33,76 \times 10^3$
46,335	39,655	6,680	14,42	11,060	$27,06 \times 10^3$
46,905	38,574	8,331	17,8	4,888	$11,96 \times 10^3$
52,720	40,460	12,260	23,3	1,752	$4,287 \times 10^3$

Fältspat.

Tabell IX.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
53,324	52,024	1,300	2,44	15,290	$37{,}41 \times 10^3$
55,137	53,116	2,021	3,67	11,980	$29{,}31 \times 10^3$
50,900	48,432	2,468	4,85	10,370	$25{,}37 \times 10^3$
51,045	48,344	2,701	5,29	9,698	$23{,}73 \times 10^3$
57,077	52,700	4,377	7,67	6,405	$15{,}67 \times 10^3$
63,469	55,567	7,902	12,5	3,520	$8{,}612 \times 10^3$
65,881	55,291	10,590	16,1	2,215	$5{,}419 \times 10^3$
66,361	54,430	11,931	18,0	2,106	$5{,}153 \times 10^3$

Blandning av $66^2/_3$ % rött tegelstenpulver och $33^1/_3$ % fältspat.

36,324 g rött tegelstenpulver blandades sorgfälligt med 18,162 g pulver av fältspat.

Tabell X.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
49,530	47,275	2,255	4,55	51,470	$125{,}9 \times 10^3$
48,811	46,023	2,788	5,71	41,160	$100{,}7 \times 10^3$
49,104	45,650	3,454	7,03	30,750	$75{,}24 \times 10^3$
50,360	45,252	5,108	10,1	17,140	$41{,}94 \times 10^3$
51,767	46,433	5,334	10,3	15,380	$37{,}63 \times 10^3$
51,067	45,071	5,996	11,74	9,058	$22{,}16 \times 10^3$
50,247	43,981	6,266	12,5	8,194	$20{,}06 \times 10^3$
49,750	41,512	8,238	16,6	2,819	$6{,}897 \times 10^3$

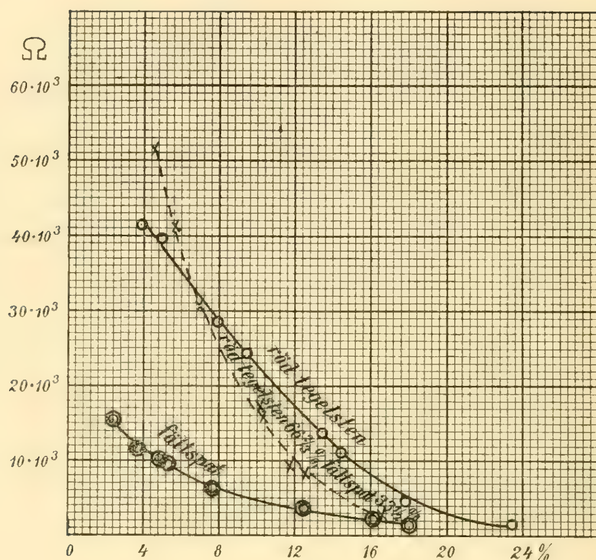


Fig. 3.

Fig. 3 visar att kurvan för ovanstående blandning har ett märkvärdigt förlopp, i det den vid c:a 6 % fuktighet skär kurvan för röd tegelsten, medan den vid högre fuktighet förlöper något så när normalt. Överhuvud synas mätningar av motståndet hos rött tegelstenpulver och blandningar därmed giva föga tillförlitliga resultat, måhända delvis beroende därpå att pulvret är så strävt, att det erbjuder svårigheter att framställa homogena blandningar med vatten eller andra pulver.

Glimmer.

Tabell XI.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
26,750	24,932	1,818	6,80	83,590	204,5 $\times 10^3$
27,193	24,883	2,310	8,50	62,460	152,8 $\times 10^3$
29,131	26,518	2,613	8,97	54,460	133,2 $\times 10^3$
26,690	23,463	3,227	12,1	38,340	93,80 $\times 10^3$
26,650	22,480	4,170	15,7	26,410	64,62 $\times 10^3$
33,567	25,872	7,695	22,9	9,439	23,09 $\times 10^3$
35,737	25,979	9,758	27,3	4,782	11,70 $\times 10^3$

Blandning av 66 $^2/_3$ % glimmer och 33 $^1/_3$ % fältspat.

22,570 g glimmer blandades sorgfälligt med 11,285 g fältspat.

Tabell XII.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
33,658	32,063	1,595	4,74	54,280	132,8 $\times 10^3$
33,583	30,959	2,624	7,81	27,010	66,08 $\times 10^3$
35,827	32,035	3,792	10,6	18,220	44,58 $\times 10^3$
36,570	31,723	4,847	13,3	12,250	29,97 $\times 10^3$
39,245	32,167	7,078	18,0	7,417	18,15 $\times 10^3$
42,047	31,885	10,162	24,2	3,645	8,918 $\times 10^3$

Blandning av 33 1/3 % glimmer och 66 2/3 % fältspat.

32,063 g av en blandning innehållande 66 2/3 % glimmer och 33 1/3 % fältspat blandades sorgfälligt med lika mycket ren fältspat.

Tabell XIII.

Vikten av		Fuktighetshalten i		Pulvrets motstånd i Ω	Motståndet hos en kub med 1 cm kant
det fuktiga pulvret i g	det torra pulvret i g	g	%		
41,315	39,647	1,668	4,04	25,270	$61{,}83 \times 10^3$
43,272	41,001	2,271	5,25	17,470	$42{,}74 \times 10^3$
43,700	40,278	3,422	7,83	12,540	$30{,}68 \times 10^3$
46,767	41,545	5,222	11,2	7,184	$17{,}58 \times 10^3$
48,753	42,140	6,613	13,6	4,625	$11{,}32 \times 10^3$
52,804	43,004	9,800	18,6	2,533	$6{,}197 \times 10^3$

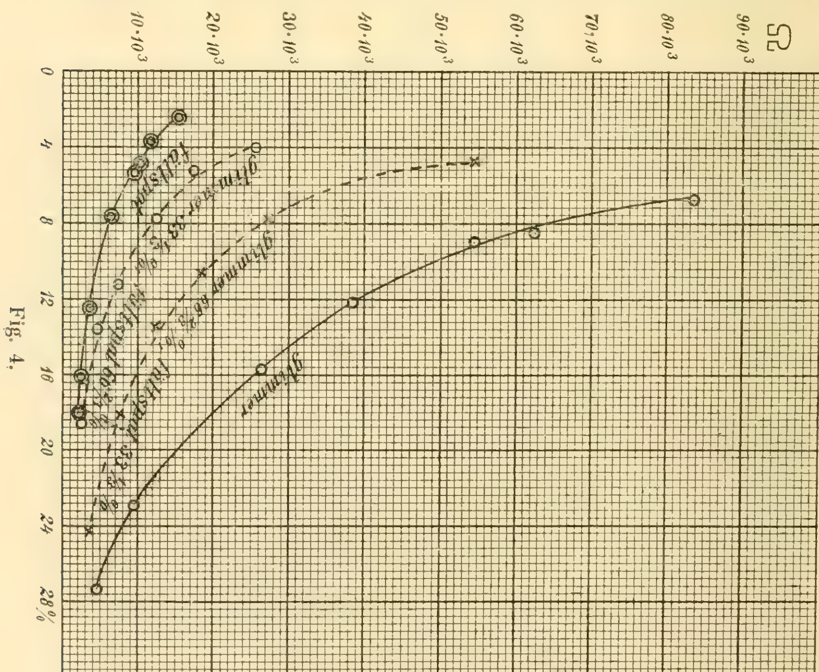


Fig. 4.

Kurvorna visa ett ganska regelbundet förlopp.

II. Tryckets inverkan på ledningsmotståndet.

I det följande anföras resultaten av fyra mätningsserier, envar omfattande fyra olika motstånd. En av dessa hänförde sig till en blandning av 25 % kvarts och 75 % glimmer och utfördes med den låga ebonitcylindern, de tre övriga serierna, två med rött tegelstenspulver och en blandning av 66 $^{2}/_{3}$ % röd tegelsten och 33 $^{1}/_{3}$ % kvarts gjordes med den högre ebonitcylindern. Resultaten framgå av tabellerna XIV—XVII. Emedan skikthöjden minskas, då trycket tillväxer och resultaten sålunda ej äro jämförbara med varandra, har till de tre sistnämnda tabellerna bifogats en tredje kolumn, som innehåller motstånden reducerade till en och samma skikthöjd 40 mm.

Tabell XIV.

75 % glimmer, 25 % kvarts, fuktighet 9,43 %. Låga ebonitcylindern.

Tryck i kg	Motstånd i Ω
0,162	7,176
0,780	4,929
2,230	3,671
5,230	3,414

Tabell XV.

Röd tegelsten, fuktighet 8,13 %. Höga ebonitcylindern.

Tryck i kg	Motstånd i Ω	Red. motstånd i Ω
0,041	200,400	198,400
0,594	60,360	71,720
2,041	34,770	45,760
5,041	22,720	33,300

Tabell XVI.

Röd tegelsten, fuktighet 11,52 %. Höga ebonitcylindern.

Tryck i kg	Motstånd i Ω	Red. motstånd i Ω
0,041	175,700	177,500
0,591	56,950	69,460
2,041	24,160	32,320
5,041	15,530	22,830

Tabell XVII.

66 $^{2}/_{3}$ % röd tegelsten, 33 $^{1}/_{3}$ % kvarts, fuktighet 5,88 %. Höga ebonitcylindern.

Tryck i kg	Motstånd i Ω	Red. motstånd i Ω
0,041	94,060	95,010
0,591	37,840	42,160
2,041	22,980	28,910
5,041	11,220	16,500

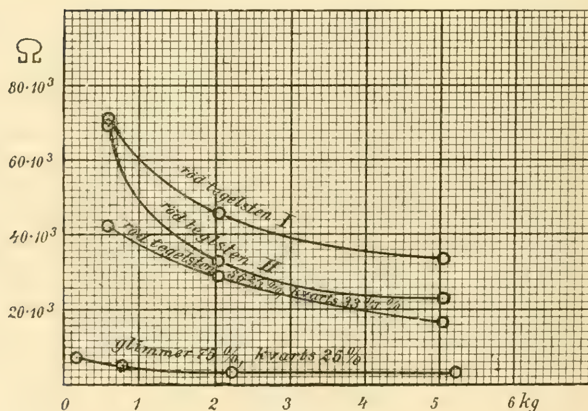


Fig. 5.

Resultaten åskådliggöras grafiskt i fig. 5. Kurvan för den låga ebonitcylindern (glimmer, kvarts) är ej reducerad på grund av de små höjddifferenser som förekommo. I de tre övre kurvorna är den första punkten ej utsatt, emedan denna motståndsbestämning på grund av det ringa trycket måste bli osäker. — Som man kunde vänta minskas ledningsmotståndet vid stigande tryck.

Resultat.

Av kurvorna i fig. 1 och 4 synes att ledningsmotståndet hos glimmer rätt betydligt avtager vid tillsats av jämförelsevis små mängder kvarts eller fältspat. Minskningen är större än man kunde vänta på grund av procenthalten kvarts resp. fältspat. Sålunda är t. ex. vid en halt av 50 % glimmer och 50 % kvarts blandningens ledningsmotstånd ingalunda medeltalet av komponenternas vid samma fuktighet, utan betydligt mindre. Detta framgår även av nedanstående tabeller, i vilka de beräknade värdena angiva resp. ledningsmotstånd i Ω under den förutsättning att dessa vore proportionella mot blandningarnas viktshalt av glimmer och kvarts, resp. glimmer och fältspat. Emedan glimmer, kvarts och fältspat hava nästan samma specifika vikt, förändras resultaten blott föga, om man i stället för komponenternas viktsmängder inför deras volymer.

Tabell XVIII.

Glimmer och kvarts.

% glimmer	6 % fukt.		12 % fukt.	
	Ber.	Obs.	Ber.	Obs.
75	23,900	11,000	6,800	2,900
50	16,700	5,000	3,800	1,400
25	9,600	3,500	2,800	900

Tabell XIX.

Glimmer och fältspat.

% glimmer	8 % fukt.		16 % fukt.	
	Ber.	Obs.	Ber.	Obs.
66 2/3	44,500	26,200	17,600	9,800
33 1/3	25,300	11,800	10,000	3,400

De experimentellt funna värdena för ledningsmotståndet utgöra i allmänhet mindre än hälften av de enligt blandningsmetoden beräknade.

Ett liknande förhållande visar blandningen av röd tegelsten och kvarts ävensom av röd tegelsten och fältspat vid mer än ungefär 10 % fuktighet. Vid lägre fuktighetshalt visade såsom sid. 12 framhållits sistnämnda blandning ett singulärt förhållande.

Anmärkas kan att redan på 1860-talet Matthiessen i motsats till ovanstående påvisade[1]) att ledningsförmågan hos vissa *metallegeringar* är *mindre* än medeltalet av komponenternas ledningsförmåga (beräknad per volym).

Föreliggande undersökning är utförd å Universitetets fysikaliska laboratorium.

[1]) A. Matthiessen och M. Holzmann Pogg. Ann. *110*, 190, 1860.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 11.

Några undersökningar över långsamma kanalstrålar.

Av

Bruno Saxén.

Inledning.

För var och en, som något sysselsatt sig med undersökningar över kanalstrålar, är det bekant att dessa strålar kunna förete en tämligen varierande karaktär icke allenast i urladdningsrör av olika form och konstruktion utan även i ett och samma rör. Beroende av bl. a. tryck och spänning i urladdningsröret varierar strålknippets utseende, i det ljusstyrkan och begränsningen hos detsamma undergå en mängd förändringar. Genom lämplig reglering av nämnda bestämmande faktorer erhålles »väl utbildade» kanalstrålar, d. v. s. ljusstarka och skarpt definierade. Medan den experimentella forskningen helt naturligt nästan uteslutande sysselsatt sig med studiet av sådana väl utbildade strålars egenskaper, har intresset för utforskningen av de betingelser, under vilka kanalstrålarna i allmänhet uppträda, alltsedan Goldsteins[1]) försök häröver fått träda i bakgrunden. Hos Ewers[2]) påträffas visserligen en del försök över villkoren

[1]) Berl. Ber. XXXIX. p. 691. 1886. Wied. Ann. 64. p. 38. 1890.
[2]) Wied. Ann. 69. 1899.

för kanalstrålarnas uppträdande, vilka, om också tämligen ofullständiga, i detta sammanhang äro av intresse att anföras. Ändamålet med ifrågavarande undersökningar var att fastställa, vid vilka tryck kanalstrålarna i olika gaser börja framträda. Strålarna uppfångades medels en elektrod belägen ett stycke från öppningen i katoden, varvid den av kanalstrålarna transporterade elektricitetsmängden uppmättes och valdes såsom mått för strålarnas intensitet. Trycket i urladdningsröret förändrades så länge, tills elektricitetstransporten till elektroden upphörde, och det tryck, vid vilket detta inträffade, annoterades såsom det för kanalstrålarnas uppträdande erforderliga »kritiska» trycket. Såsom resultat av sina undersökningar fann E w e r s, att detta kritiska tryck i vätgas motsvarades av 0,26 mm kvicksilver, i kväve av 0,14 mm och i kolsyra av 0,095 mm. Han drager härav den slutsatsen, att kanalstrålarnas uppträdande i olika gaser är beroende av gasmolekylernas fria väglängd, och att det kritiska trycket är så mycket större, ju större den fria väglängden är, så att kanalstrålar av bestämd längd först då erhållas i olika gaser, när gasmolekylernas fria väglängd genom evakuation bragts till ett bestämt värde.

Genom tryck och spännings-variationer kommer E w e r s till den slutsatsen, *att kanalstrålarna uppstå ungefär vid det s. k. omvändningstrycket (Umkehrdruck)*, d. v. s. vid det tryck, då spänningen efter att hava avtagit samtidigt som trycket, åter börjar växa vid fortsatt evakuation. Denna slutsats stöder han på nedanstående observationsresultat:

Katoden av järn i vätgas	Tryck i mm	3,49	1,17	0,393	0,251	0,132	0,044
	Spänning (Volt)	968	552	496	543	1020	3380
	Elektr. mängd. (Coulomb)			- -	$1{,}0.10^{-6}$	$9{,}0.10^{-6}$	$5{,}3.10^{-5}$

Enligt denna tabell faller omvändningstrycket mellan 0,393 och 0,251 mm, sålunda nära överensstämmande med föregående resultat; motsvarande minimalspänning är omkring 500 Volt.

Utan att ingå på en kritik av här anförda undersökningsmetod må endast framhållas, att observationsresultaten enbart kunna ega ett visst kvalitativt värde; ty redan urladd-

ningsrörets form och dimensioner hava vid undersökningar av detta slag ett avgörande inflytande. — — — — — —

Genom studiet av kanalstrålarnas Dopplereffekt och deras magnetiska avlänkning har man funnit, att i strålknippet förutom lysande partiklar även ingå icke lysande sådana. Man har kunnat konstatera ett visst samband mellan kanalstrålepartikelns hastighet och dess ljusemission, såtillvida att varken de långsammaste eller de hastigaste kanalstrålarna emittera något synbart ljus, utan är denna ljusemission bunden vid partiklar, vilkas hastighet är inskränkt mellan vissa gränser, nämligen mellan värdena $1{,}1.10^7$ cm/sek. och $1{,}2.10^8$ cm/sek., värden, vilka bestämts av J. Stark[1]) och H. Willsar[2]) ur diagrammen för kanalstrålarnas Dopplereffekt.

I en tidigare studie[3]) har jag sökt uppställa en förklaring till detta intressanta förhållande beträffande kanalstrålarnas ljusemission. Alltnog, av det som framhållits framgår, att kanalstrålarna icke nödvändigt, såsom allmänt är, behöva uppfattas såsom en lysande strålningsföreteelse, utan förefinnas även icke lysande kanalstrålar. Ljusemission förknippas vid strålpartiklarna, så snart deras hastighet överskrider minimi-värdet $1{,}1.10^7$ cm/sek. och upphör, när densamma överskjuter maximi-värdet $1{,}2.10^8$ cm/sek.

Såsom nämnts, hava dessa hastighetens gränsvärden bestämts ur diagrammen för kanalstrålarnas Dopplereffekt. Då saken är av stor vikt, vore det av intresse att genom andra undersökningsmetoder finna stöd för dessa slutsatser. Det skulle gälla att genom ändamålsenliga anordningar åstadkomma mycket långsamma icke lysande kanalstrålar, vilkas hastighet efterhand kunde ökas och sedan bestämma momentet för de synliga kanalstrålarnas uppträdande. I själva verket hava J. Stark[4]) och A. Wehnelt[5])

[1]) Ann. d. Phys. 28. p. 974. 1909.

[2]) »Beobachtungen am Dopplereffekt der Kanalstrahlen», Avhandl. Würzburg 1912.

[3]) »En studie över kanalstrålarnas Dopplereffekt», Finska Vetenskap. Soc. Förh. Bd. LVI. Avd. A. N:o 5. 1913—1914.

[4]) Wied. Ann. 13. p. 375. 1904.

[5]) Wied. Ann. 14. p. 425. 1904.

lyckats framställa mycket långsamma kanalstrålar och äro deras undersökningar av intresse att här anföras.

Villkoret för en självständig elektrisk ström i ett urladdningsrör är såsom bekant det, att potentialdifferensen mellan elektroderna är så stor, att densamma förmår meddela ionerna den för ioniseringsarbetet erforderliga energien, varigenom nya ioner oupphörligt bildas. För en kontinuerlig elektrisk urladdning i ett vakuumrör erfordras m. a. o. en viss minimipotential, vars storlek är beroende av bl. a. katodmaterialet och rörets form. Då kanalstrålarnas hastighet i främsta rummet beror av urladdningsspänningens storlek, följer härav, att en alstring av mycket långsamma kanalstrålar i ett kanalstrålerör av vanlig konstruktion icke kan åstadkommas. Annat är däremot förhållandet, om en redan av en annan ionisator ioniserad gas utsättes för en elektrisk spänning. Redan den minsta potentialdifferens åstadkommer en elektrisk konvektionsström, vilken fortfar så länge den primära ionisatorn är verksam. Härpå grundar sig den metod Stark använde för framställning av långsamma kanalstrålar. Han försåg ett vanligt urladdningsrör med tvenne tvärelektroder (Querelektroden), vilka voro anbragta vinkelrätt mot röret på det ställe, där det primära negativa glimmljuset uppträdde, och varest ioniseringen av gasen är starkast. Den ena av dessa tvärelektroder var konstruerad såsom en vanlig kanalstrålekatod, d. v. s. försedd med genomborrade öppningar. Medelst denna anordning var det möjligt att erhålla kanalstrålar från och med 50 Volts spänning mellan tvärelektroderna. Stark uppmätte även strömstyrkan i denna sekundära tvärström och anför över sina försök följande tabell:

Sek. elektrodsp.	Sek. strömstyrka	Ljusföreteelser bakom katoden.
194 Volt	250.10^{-6} Ampere	Intensivt ljus
116 »	230.10^{-6} »	Tämligen intensivt
80 »	200.10^{-6} »	Svagt

Till sina försök ansluter Stark följande slutsats: »Dass übrigens Kanalstrahlen bereits bei einer Geschwindigkeit,

welche kleiner ist als der normale Kathodenfall, das gelbliche Leuchten erregen können, ist daraus zu folgern dass im selbständigen Glimmstrom bei niedrigem Druck und normalem Kathodenfall das gelbliche Licht der ersten Kathodenschicht bereits in einem Abstande von der Kathode auftritt, bis zu welchem (gerechnet von der negativen Glimmschicht) die positiven Ionen erst einen Teil des Kathodenfalles durchlaufen haben können.»

A. Wehnelt lyckades framställa långsamma kanalstrålar genom att såsom katod använda en med kalciumoxyd överdragen genomborrad platinaplåt. Även han fann att kanalstrålar vid denna anordning uppträda från och med c:a 50 Volts spänning, men bifogar han den anmärkningen, att de voro synnerligen svagt lysande och diffusa, så att det var omöjligt att utföra några slags mätningar över dem.

Enligt Starks undersökningar av kanalstrålarnas Dopplereffekt funno vi, att minimalhastigheten hos en lysande kanalstrålepartikel i vätgas var $1{,}1.10^7$ cm/sek., vilket motsvarar en potentialdifferens av ungefär 60 Volt. De här anförda undersökningarna över långsamma kanalstrålar hava, såsom vi sett, lett till i det närmaste samma resultat.

Föreliggande experimentella undersökning.

Över långsamma kanalstrålar föreligga synnerligen få försök. Den ringa ljusintensiteten hos dessa strålar är väl främst orsaken till att de blivit så litet uppmärksammade. När sambandet mellan kanalstrålepartikelns hastighet och dess ljusemission genom andra försök konstaterats, har emellertid studiet av dessa långsamma strålar åter vunnit i intresse. Min avsikt med föreliggande undersökning var att i allmänna drag studera ljusintensitetsförhållandena hos långsamma kanalstrålar främst i avseende å intensitetens beroende av hastigheten. Då så vitt jag har mig bekant, kanalstrålar av lägre spänning än 390 Volt [1]) i ett vanligt

[1]) Jfmr J. Stark u. Steubing. »Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen». Wied. Ann. 28. p. 974. 1909.

kanalstrålerör icke blivit föremål för några undersökningar, ville jag först pröva huru lågspända lysande kanalstrålar överhuvud i ett urladdningsrör kunna erhållas och samtidigt fastställa ljusintensitetens beroende av strömstyrka och gastryck i röret. Härvid gällde det att även pröva vilket inflytande rörets form möjligen hade vid dessa försök att nedtrycka spänningen till ett minimum; det gällde m. a. o. att finna de gynnsammaste villkoren för alstring av långsamma kanalstrålar.

Då varje urladdningsrör har sin särskilda karakteristika (kurvan som representerar funktionssammanhanget mellan spänning och ström), ansågs det fördelaktigast att pröva kanalstrålarnas förhållande utefter denna karakteristika. Även kanalstrålarnas förhållande till omvändningstrycket gjordes till föremål för undersökning, vilket enligt E w e r s tidigare nämnda undersökningar spelade en viss roll i kanalstrålarnas utbildande.

Sedan dessa undersökningar över kanalstrålarnas förhållande vid låga spänningar blivit slutförda, var min avsikt att enligt den av S t a r k angivna metoden gå till ännu lägre spänningar, än i ett vanligt urladdningsrör kan erhållas, för att slutligen nå den för synliga kanalstrålars utbildande erforderliga minimi-potentialen. Emellertid visade det sig att ljusintensiteten hos dessa långsamma kanalstrålar var så ofantligt liten, att ett säkert konstaterande av strålarnas uppträdande var alldeles omöjligt. I det försök, som utfördes enligt nämnda något modifierade S t a r k'ska metod, och vilket försök återfinnes i slutet av denna avhandling, kunde strålar ännu konstateras vid 150 Volts spänning, men vid lägre spänningar blevo observationerna osäkra. Ett fullföljande av den förelagda uppgiften hade krävt andra fullkomligare försöksanordningar, vilket den knappt begränsade tiden icke medgav. Men om också därför ändamålet med dessa undersökningar icke fullständigt nåddes, torde de erfarenheter och resultat som i det följande sammanfattas, icke vara utan betydelse och nytta för dem, som egna sig åt studiet av långsamma kanalstrålar.

Försöksanordningen.

Vid försöken användes den numera allmänna gasgenomströmnings-metoden. Försöksanordningen framgår ur nedanstående figur 1.

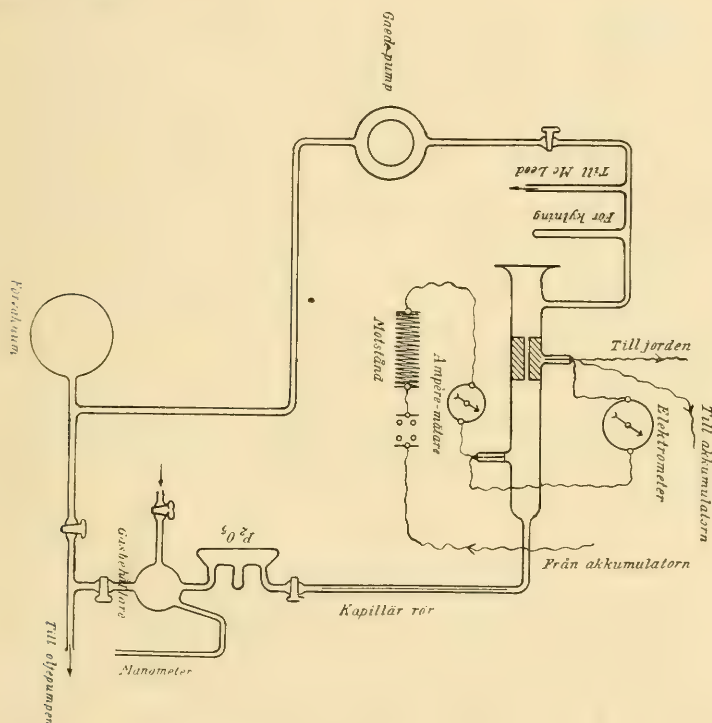


Fig. 1.

Från gasbehållaren inströmmade gasen genom ett c:a 75 cm långt kapillarrör i urladdningsröret, därifrån densamma medels en Gaede-pump utpumpades i förvakuum-kulan, vilken tidigare väl utpumpats medels en oljepump. Genom reglering av trycket i gasbehållaren och Gaede-pumpens rotationshastighet erhölls det önskade trycket i urladdningsröret. Den elektriska strömmen togs från ett högspänningsakkumulatorbatteri, vars maximal-spänning var 1,600 Volt; vanligen användes spänningar på 800 och 640 Volt. Ström-

styrkan i ledningen kunde regleras genom ett motstånd, vilket i de första försöken utgjordes av 12 stycken grafitcylindrar, vilka i serie kunde inkopplas i ledningen. Sålunda erhöllos motstånd varierande mellan c:a 30,000 och 1,000,000 Ohm. Vid senare försök användes ett jodkadmiummotstånd, som längre fram beskrives. Srömstyrkan uppmättes medels en i ledningen inkopplad milliampèremätare och spänningen med en mellan urladdningsrörets elektroder inkopplad multicellular-elektrometer. Katoden var ständigt förenad med jorden. Vid försöken användes uteslutande vätgas, som framställdes ur zink och svavelsyra i en Kipps apparat. Medels en Mc Leod-manometer bestämdes trycket i urladdningsröret. Innan observationerna begynte, genomspolades röret en längre tid med gas. Tvenne olika rörtyper kommo till användning, vilkas form och dimensioner angivas här nedan.

Kanalstrålarnas förhållande utefter urladdningsrörets karakteristika.

Rör 1.

Dimensioner:
- Rörets diameter: 3,6 cm.
- Avstånd mellan elektroderna: 18 cm.
- Katodkanalens längd: 3 cm.
- Dess diameter: 4 mm.
- Katodmaterial: aluminium.

Från akkumulatorn inkopplades en spänning av 800 Volt. Genom förändring av ledningsmotståndet varierades spänningen i urladdningsröret och motsvarande strömstyrka avlästes å ampèremätaren, under det trycket bibehölls konstant. Samtidigt egnades särskild uppmärksamhet åt kanalstrålarnas ljusintensitet. Observationerna utfördes vid 4 särskilda tryck. Därvid erhöllos de i nedanstående tabeller sammanfattade resultat:

Tabell 1. Trycket: 0,60 mm.

Volt	Ampère	Kanalstrålarna
680	5,8.10^{-3}	Strålarna tydliga.
650	4,8. »	
615	3,8. »	
610	3,1. »	Intensiteten avtar efterhand.
590	2,6. »	
570	2,1. »	
560	1,6. »	
540	0,96.»	
520	0,3. »	Knappt skönjbara.

Tabell 2. Trycket: 0,36 mm.

Volt	Ampère	Kanalstrålarna
730	3,5.10^{-3}	Strålarna synnerligen tydliga.
710	2,9. »	
660	2,5. »	
650	2,2. »	Intensiteten avtar.
635	2,0. »	
595	1,4. »	
550	0,9. »	
500	0,3. »	Svaga, men skönjbara.
490	0,2. »	

Tabell 3. Trycket: 0,25 mm.

Volt	Ampère	Kanalstrålarna
770	1,7.10^{-3}	Ännu tydligare än i föregående fall.
753	1,6. »	
710	1,3. »	
695	1,2. »	Intensiteten avtar även här, men äro strålarna tydliga ännu vid den minsta spänningen.
670	1,1. »	
645	1,0. »	
600	0,7. »	
497	0,3. »	
495	0,2. »	

Tabell 4. Trycket: 0,17 mm.

Volt	Ampère	Kanalstrålarna
790	0,85.10^{-3}	Strålarna synnerligen starka.
780	0,84. »	
750	0,78. »	Intensiteten avtar. Vid minsta spänning strålarna tydliga.
715	0,72. »	
540	0,26. »	
530	0,20. »	

Resultaten äro grafiskt framställda i figur 2.

Vi finna av observationsresultaten, att kanalstråleljusets intensitet, såsom man kunde förutse, avtar med spänning och strömstyrka. *Ljusintensiteten avtar sålunda samtidigt som kanalstrålepartikelns rörelseenergi.*

Ytterligare observerades, att *intensiteten vid lägre tryck är större än vid högre tryck vid motsvarande spänning*, vilket även framgår av föregående tabeller. Detta torde stå i samband därmed, att rörelseenergin vid lägre tryck även är

större än vid högre tryck, ty, såsom E. Wagner[1]) konstaterat, förorsakar ett större tryck i urladdningsröret en stark förminskning i kanalstrålarnas hastighet.

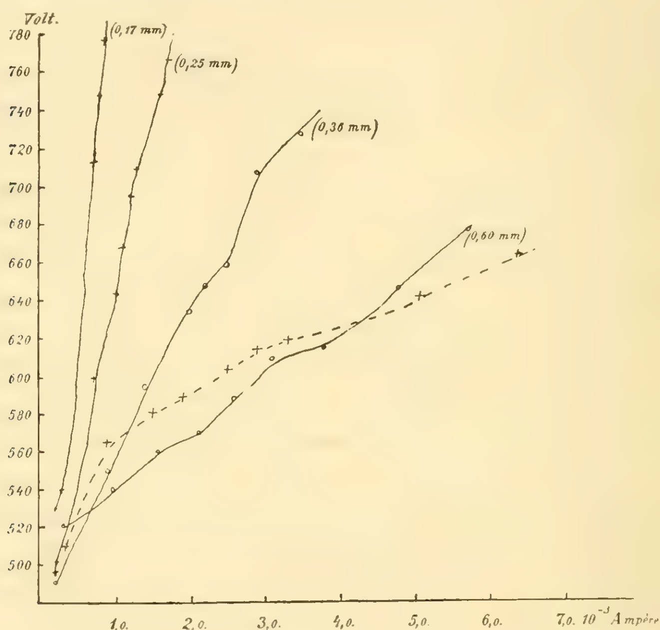


Fig. 2.

Kanalstrålarnas förhållande utefter urladdningsrörets karakteristika, främst vad ljusintensiteten vid de särskilda trycken beträffar, blir än mer överskådligt genom endel andra försök jag i detta sammanhang utförde. Genom förändring av ledningsmotståndet (grafit) kunde intensiteten hos kanalstrålarna godtyckligt förändras. En sådan intensitetsförändring var å andra sidan även möjlig genom reglering av trycket i urladdningsröret. Nu inkopplades i strömbanan ett visst motstånd; kranen till luftpumpen stängdes, medan gas fortfarande inströmmade genom kapillarröret. Urladdningen förbleknade efterhand och kanalstrålarna försvunno. När detta inträffat, öppnades åter kranen till luftpumpen så länge, *tills kanalstrålarna blevo synliga*, varefter den åter

[1]) Phys. Zeitschr. 13. p. 257. 1912.

omedelbart stängdes. — Tryck, strömstyrka och spänning avlästes omedelbart därpå. Genom att utföra dessa försök vid olika motstånd i strömbanan erhöllos en serie resultat, vilka vid olika tryck angåvo de samhörande värdena a spänning och strömstyrka, vid vilka kanalstrålarnas ljusintensitet (nära minimiintensiteten) i det närmaste är lika stor. Nedanstående tabell innehåller resultaten av dessa försök.

Tabell 5.

Tryck	Volt	Ampère
0,32 mm	500	$0{,}2.10^{-3}$
0,35 »	510	0,3. »
0,53 »	565	0,9. »
0,58 »	580	1,5. »
0,60 »	590	1,9. »
0,65 »	605	2,5. »
0,61 »	615	2,9. »
0,72 »	620	3,3. »
0,75 »	645	5,1. »
0,80 »	667	6,4. »

Jag har i samma figur, i vilken karakteristikorna äro uppritade, även infört de punkter, vilka representera de samhöriga värdena å ström och spänning, vid vilka kanalstrålarnas intensitet är nära sitt minimum enligt föregående undersökning och förenat dem till en kurva, vilken är streckad i figuren. Skillnaden mellan ordinatan för en punkt på karakteristikan och motsvarande punkt a »intensitetskurvan» kan uppfattas som ett approximativt uttryck för kanalstralarnas ljusintensitet, och därav framgår bl. a. den omständighet, som tidigare framhölls, att intensiteten vid lägre tryck överhuvud är betydligt större än vid större tryck. Vid 0,60 mm tryck är intensiteten redan vid ungefär 630 Volt nära sitt minimum, då vid samma spänning, men blott 0,17 mm tryck kanalstrålarnas intensitet ännu är synnerligen stor.

Rör 2.

Dimensioner:
- Rörets diameter: 6 cm.
- Avstånd mellan elektroderna: 8 cm.
- Katodkanalens längd: 2 cm.
- Dess diameter: 4 mm.
- Katodmaterial: aluminium.

Medan i urladdningsröret 1 en urladdning icke kunde fås till stånd med mindre än att 800 Volt inkopplades från akkumulatorn, erhölls i detta rör en urladdning med lätthet vid inkoppling av 640 Volt, ja t. o. m. redan vid 480 Volts inkoppling, detta beroende av att katodfallet i rör med större diameter är mindre än i sådana med mindre genomskärning. Då saken så förhåller sig, var det sannolikt, att kanalstrålar av lägre spänning än i det föregående observationsröret här kunde erhållas. Och faktiskt kunde spänningen här nedtryckas ända till c:a 350 Volt, vid vilken potential kanalstrålar ännu kunde konstateras. Detta framgår av här nedan följande observationsresultat. För att kunna fullfölja dessa nedpressningsförsök av potentialen så långt som möjligt, förfärdigades ett jodkadmiummotstånd (angivet av Hittorf 1859), bestående av 1 del jodkadmium på 10 delar amylalkohol, inneslutet i ett U-formigt rör, försett med elektroder av kadmium, av vilka den ena förskjutbar, varigenom motståndet kontinuerligt kunde förändras ända till 3 à 4 miljoner Ohm. Försöken utfördes annars på motsvarande sätt som i föregående fall, och anför jag här trenne observationsserier över rörets karakteristika.

Tabell 6. Trycket 0,75 mm.

Volt	Ampère	Kanalstrålarna
495	6,6.10^-3	Strålarna svaga, men dock tydliga.
470	5,5. »	
425	3,6. »	
400	3,4. »	Intensiteten avtar.
400	2,8. »	
380	2,1. »	Ytterst svaga.
365	1,7. »	
343	0,9. »	

Tabell 7. Trycket 0,30 mm.

Volt	Ampère	Kanalstrålarna
390	6,4.10^-4	Strålarna tydliga.
372	4,4. »	
360	3,4. »	
352	3,2. »	Diffusa.
350	2,5. »	
350	2,2. »	
347	2,1. »	Mycket svaga.
345	1,8. »	
340	1,5. »	
340	1,1. »	

Tabell 8. Trycket 0,22 mm.

Volt	Ampère	Kanalstrålarna
515	6,0.10^-4	Strålarna mycket tydliga och starka.
480	5,3. »	
475	4,7. »	
460	4,1. »	
450	3,6. »	
427	2,9. »	
417	2,4. »	Något svagare.
415	2,3. »	
405	2,1. »	
400	1,9. »	
385	1,8. »	Diffusa.
380	1,7. »	
370	1,5. »	
355	1,4. »	
352	1,3. »	Svaga.
350	1,2. »	

De två senare observationsserierna äro grafiskt framställda i nedanstående figur. (Den första observationsserien är icke införd på grund av den betydligt större strömstyrkan, vilken

icke tillåter ett inpassande i samma figur). Den tredje i figuren ingående streckade kurvan utgör åter sammanfattningen av de punkter, vilka representera de samhörande värdena a spänning och strömstyrka, vid vilka kanalstralarna »uppflamma». (Jmfr. föreg. försök).

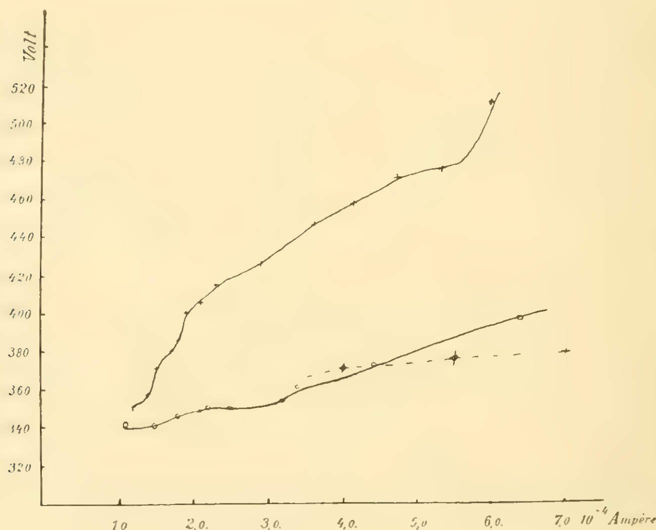


Fig. 3.

Beträffande kanalstralarnas förhållande utefter rörets karakteristika kunna här samma slutsatser dragas som i föregående fall. Att observera är emellertid, att urladdningsspänningarna i detta rör 2 i allmänhet äro betydligt mindre än i rör 1.

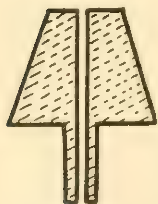


Fig. 4.

För att ytterligare kunna nedbringa potentialen förfärdigades av aluminium ett stycke av vidstående utseende, vars smala rörformiga del insköts i den ursprungliga katodens kanal. Därigenom ökades katodens yta, och man kunde på den grund förutse att katodfallet skulle minskas. Att så även var fallet framgår ur nedanstående observationer, vid vilka man lyckades ernå spänningar av blott c:a 300 Volt.

Emellertid voro kanalstrålarna synnerligen svaga, icke blott på grund av den ringa spänningen utan även till följd av kanalens finhet (1,5 mm diameter). Jag anför här tvenne observationsserier, främst för att de låga spänningarna i detta fall må framgå.

Tabell 9. Trycket 0,37 mm.

Volt	Ampère	Kanalstrålarna
335	9,2.10^-4	Strålarna hela tiden synnerligen svaga.
320	7,0. »	
315	5,6. »	
312	5,0. »	
308	4,6. »	
305	4,0. »	
303	3,4. »	
303	2,9. »	
305	2,1. »	

Tabell 10. Trycket 0,21 mm.

Volt	Ampère	Kanalstrålarna
340	9,3.10^-4	Strålarna mycket svaga.
335	9,4. »	
325	6,7. »	
320	5,4. »	
310	4,1. »	
305	3,0. »	
301	2,4. »	
297	2,0. »	
295	1,6. »	
300	1,2. »	

Kanalstrålarnas hastighet betingas i främsta rummet av urladdningsspänningen. Vi hava av de föregående försöken bl. a. funnit, att denna spänning lättast kan nedtryckas till ett minimum i rör med stor diameter och detta desto bättre ju större katodens yta är.

Medan de »normala» kanalstrålerören tidigare konstruerades med en diameter av ungefär 3,5 cm, hava de nyare rören, enligt vad jag erfarit, i allmänhet gjorts något smalare, detta, emedan erfarenheten givit vid handen att kanalstrålarna i sådana rör i allmänhet bliva ljusstarkare och bättre definierade, (hastigare strålar). I detta sammanhang kan sålunda följande allmänna slutsats dragas: För alstring av hastiga kanalstrålar är ett rör med liten diameter att föredraga, *för alstring av långsamma ett sådant med stor diameter.*

Kanalstrålarnas förhållande till omvändningstrycket.

Det har tidigare framhållits att Ewers vid sina försök över kanalstrålarna konstaterat, att strålarna uppstå vid det s. k. omvändningstrycket, och anför han även vissa värden å detta tryck i olika gaser. Det nämndes även, att dessa observationer icke kunna tillmätas alltför stor betydelse, enär inga uppgifter lämnas om bl. a. rörets form, strömstyrka o. s. v. Jag ansåg det därför vara av intresse att genom några försök pröva kanalstrålarnas förhållande till detta omvändningstryck, så mycket mer som spänningen vid ifrågavarande tryck antar sitt minimivärde, vars ernående utgjorde ett av ändamålen i föreliggande undersökning.

Försöken utfördes på följande sätt: Vakuum i urladdningsröret bragtes till en början så högt som den inkopplade akkumulatorspänningen det medgav. Strömstyrkan inreglerades genom förändring av ledningsmotståndet till ett visst värde. Tryck och spänning avlästes.

Därpå försattes Gaede-pumpen i långsammare rotation, varigenom trycket snart antog ett större konstant värde. Strömstyrkan inreglerades till sitt förra värde, varpå åter tryck och spänning avlästes. Genom reglering av Gaede-pumpens rotationshastighet erhöllos efterhand allt större tryck och däremot svarande värden å urladdningsspänningen i röret, under det strömstyrkan hela tiden förblev konstant.

Försöken utfördes uteslutande i rör 2, enär det visade sig, att de vid undersökningar i rör 1 använda grafitmotstånden icke voro tillräckligt stora för att nedtrycka spänningen till dess minimivärde och dessutom icke tilläto en kontinuerlig reglering av motståndet, vilket här var nödvändigt. Däremot uppfyllde jodkadmiummotståndet alla de villkor observationsmetoden ställde på detsamma.

De första försöken utfördes med relativt stora strömstyrkor, men visade det sig snart, att omvändningstrycket då var så stort, att en avläsning av detsamma i manometern var omöjlig. Sålunda uppgick detsamma ännu vid en ström-

styrka av 5.10^{-4} Ampère till omkring 1 mm. Vid mindre värden å strömstyrkan kunde däremot omvändningstrycket väl konstateras, och sammanfattas här nedan observationsresultaten.

Tabell 11. Strömstyrka $2,0.10^{-4}$ Ampère.

	Tryck	Volt	Ampère	Kanalstrålarna
	0,22 mm	460	$2,0.10^{-4}$	Tydliga.
	0,40 »	410	»	Svaga.
	0,50 »	405	»	Kunna knappt iakttagas.
Omvändningstryck	0,60 »	413	»	
	0,62 »	416	»	

I nästföljande observationsserie var katoden försedd med det tidigare omnämnda aluminium-stycket.

Tabell 12. Strömstyrka: $2,0.10^{-4}$ Ampère.

	Tryck	Volt	Ampère	Kanalstrålarna
	0,05 mm	505	$2,0.10^{-4}$	Tydliga, men svaga.
	0,10 »	370	»	
	0,14 »	347	»	
	0,19 »	332	»	
	0,30 »	328	»	
	0,38 »	324	»	
	0,40 »	320	»	
Omvändningstryck	0,52 »	347	»	Kunde knappt skönjas.
	0,60 »	350	»	

Tabell 13. Strömstyrka: $1{,}2.10^{-4}$ Ampère.

	Tryck	Volt	Ampère	Kanalstrålarna
	0,11 mm	520	$1{,}2.10^{-4}$	Mycket starka.
	0,14 »	517	»	
	0,18 »	460	»	
	0,25 »	415	»	
Omvändningstryck	0,30 »	412	»	Tydliga, men svagare.
	0,36 »	412	»	
	0,40 »	414	»	Synnerligen svaga.
	0,57 »	492	»	
	0,61 »	500	»	

Tabell 14. Strömstyrka: $0{,}9.10^{-4}$ Ampère.

Tryck	Volt	Ampère	Kanalstrålarna
0,18 mm	343	$0{,}9.10^{-4}$	Intensiteten synnerligen liten.
0,24 »	356		
0,31 »	378	»	
0,47 »	435	»	
0,75 »	520	»	

Vi finna att omvändningstrycket vid en strömstyrka av $2{,}0.10^{-4}$ Ampère ligger antingen mellan 0,50 och 0,60 mm eller 0,40 och 0,50 mm, vid $1{,}2.10^{-4}$ Ampère mellan 0,30 och 0,36 mm samt att detsamma vid $0{,}9.10^{-4}$ Ampère är mindre än 0,18 mm. *Omvändningstrycket är sålunda så mycket mindre, ju mindre strömstyrkan i urladdningsröret är.* Beträffande kanalstrålarnas uppträdande i förhållande till omvändningstrycket kan följande slutsats dragas: *Kanalstrålarna uppträda på vardera sidan om omvändningstrycket, men är deras intensitet ytterst liten, om trycket är större än detta omvändningstryck.*

Härav följer vidare att *långsamma kanalstrålar fördelaktigast kunna erhållas genom att göra strömstyrkan i urladdningsröret så liten som möjligt, ty därigenom ernås låg spän-*

ning vid litet gastryck, vilket är en viktig faktor för erhållande av tydliga och väl definierade kanalstrålar.

Långsamma kanalstrålar i primärt joniserad gas.

Stark hade, såsom nämnts, vid sina försök att framställa långsamma kanalstrålar anbringat tvenne tvärelektroder på det ställe av röret, där det negativa glimmljuset uppträdde och mellan dessa elektroder iståndsatt en sekundär urladdning. För att emellertid något modifiera denna anordning av Stark anbringade jag sådana tvärelektroder på andra sidan om katoden, d. v. s. åt det håll kanalstrålarna uppträda, pa ett avstand av 5 cm från katoden. Den sekundära katoden var konstruerad i form av en ihålig cylinder av 1 1/2 cm diameter och 4 cm längd samt inpassad i ett litet sidorör. I det mot urladdningsrörets inre vända bottnet var en öppning av 2 mm diameter anbragt, och mantelytan var försedd med en smal spalt, genom vilken de sekundära kanalstrålarna kunde iakttagas. För att hindra urladdning från den sekundära anoden till den primära katoden var den senare skyddad genom en tätt intill slutande glasskiva, å vilken anbringats ett kort finare glasrör, genom vilket de primära kanalstrålarna togo sin bana.

Emedan kanalstrålarnas ionisationsförmåga är synnerligen stor, kunde man antaga, att medels denna anordning tydliga sekundära kanalstrålar skulle erhållas.

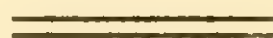
Såsom primär strömkälla användes ett induktorium och reglerades trycket tills goda kanalstralar erhöllos. De sekundära elektroderna förenades med akkumulatorbatteriet, varvid spänningen efterhand minskades sa länge, tills det icke mera var möjligt att iakttaga några kanalstrålar bakom den sekundära katoden.

De sekundära kanalstrålar som erhöllos voro synnerligen ljussvaga, och *den minsta spänning, vid vilken sådana ännu kunde varseblivas, var 150 Volt vid ett gastryck av 0,09 mm.*

Jag nöjer mig med att anföra enbart detta viktigaste resultat av försöken.

Fran de 150 Volt, vid vilken spänning kanalstralar sålunda kunde konstateras, skulle det gälla att nedga med c:a 100 Volt innan den minimalspänning vore uppnadd, som enligt Starks och Wehnelts undersökningar framgår såsom undre gräns för de synliga kanalstrålarna.

Undersökningarna äro utförda i fysikaliska institutet vid universitetet i Göttingen under maj—juli manader ar 1914.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 12.

Chromosomenstudien an Mischlingen.

III. Die Spermatogenese des Bastards Chaerocampa porcellus ♀ × elpenor ♂.

Von

HARRY FEDERLEY.

Helsingfors.

(Vorgelegt am 20. September 1915.)

Einleitung.

Unter denjenigen Zellteilchen, die durch Anwendung verschiedenartiger Methoden zum Gegenstand der mikroskopischen Forschung gemacht werden können, spielen die Chromosomen zweifelsohne bei der Vererbung die wichtigste Rolle. Dies wird nicht nur von den Vererbungsforschern, die auf dem Gebiete der Zytologie tätig sind, sondern auch von den experimentell arbeitenden Genetikern der Mendelschen Schule allgemein zugegeben. Es ist also von vererbungstheoretischem Standpunkte aus durchaus gut motiviert den der direkten Beobachtung zugänglichen Chromosomen ein ganz spezielles Interesse zu widmen und besonders ihr Verhalten bei verschiedenen Bastarden während der Gametogenese zu erforschen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich in den letzten Jahren eine Anzahl Lepidopteren-Mischlinge untersucht und dabei hauptsächlich die Spermatogenese berücksichtigt, weil diese, mit der Ovogenese ver-

glichen, eine weit einfachere Forschungsaufgabe darbietet, obgleich auch sie durchaus nicht leicht zu nennen ist. Das Material für die parallelen Untersuchungen der Ovogenese ist schon zum Teil gesammelt, aber andere Aufgaben haben die Bearbeitung desselben bis auf weiteres anstehen lassen.

Bei allen bis jetzt untersuchten primären Bastarden habe ich ausnahmslos eine grössere oder geringere Abnahme der Affinität zwischen den artfremden Chromosomen feststellen können. Sie zeigt sich zur Zeit der bei normalen Tieren stattfindenden Konjugation der artgleichen paternellen und maternellen Chromosomen, indem diese bei den Mischlingen entweder gänzlich ausbleibt oder nur zwischen einer gewissen Anzahl der Chromosomen statt hat. Die hier folgende Tabelle gibt in übersichtlicher Weise das Resultat meiner Untersuchungen, die zum Teil in dieser Serie Chromosomenstudien an Mischlingen I und II, zum Teil in anderen Abhandlungen (1913, 1914) niedergelegt sind. Die Tabelle dürfte ohne weitere Erklärungen verständlich sein. Alle Ziffern beziehen sich natürlich auf die haploide Chromosomenzahl, nachdem sich die Pseudoreduktion bei den reinen Arten durch die Konjugation vollzogen hat, bei den Mischlingen dagegen total oder partiell ausgefallen ist. Die fettgedruckten Ziffern bezeichnen, dass die angegebene Chromosomenzahl bei dem betreffenden Geschlecht festgestellt wurde, die gewöhnlichen Typen dagegen, dass die Zahl nicht bei dem weiblichen Geschlecht direkt, sondern nur bei dem männlichen beobachtet wurde. Es wird also vorausgesetzt, dass beide Geschlechter dieselbe Anzahl Chromosomen in der Äquatorialplatte der ersten Reifungsteilung besitzen, was berechtigt erscheint, da ja der Unterschied in der Zahl, nach den bis jetzt untersuchten Fällen, *Phragmatobia fuliginosa* (Seiler, 1913) und *Abraxas grossulariata* (Doncaster, 1914) zu urteilen, erst nach der ersten Reifungsmitose zum Ausdruck kommt. Übrigens spielen die Heterochromosomen für unsere Frage nach der Affinität zwischen den artfremden Chromosomen eine untergeordnete Rolle.

Chromosomenzahlen der							
Eltern				Mischlinge			Anzahl der konjugierten Chromosomenpaare
♀		♂			♀	♂	
Pygæra anachoreta. .	**30**	Pygæra curtula	**29**	Pygæra anachoreta × curtula .		**56—59**	0— 3
Smerinthus populi . .	28	Smerinthus ocellata .	**27**	Smer. populi × ocellata		**50—55**	0— 5
Smerinthus ocellata .	27	Dilina tiliæ	**29**	Smer. ocellata × Dilina tiliae .		**—47?**	—?
Pygæra pigra	23	Pygæra curtula	**29**	Pygæra pigra × curtula		**46—51**	1— 6
Pygæra curtula	29	Pygæra pigra	**23**	Pygæra curtula × pigra		**—47**	— 5
Dicranura erminea . .	28	Dicranura vinula. . .	**21**	Dicr. erminea × vinula.		**29—45**	4—20
Smerinthus ocellata .	27	Sm. ocellata v. planus	**27**	Sm. ocellata × ocellata v. planus		**36—49**	5—18
Sm. populi v. austauti	28?	Smerinthus populi . .	**28**	Sm. populi v. austauti × populi	28—29?	**28—33**	23—28

Wie aus der Tabelle hervorgeht, zeigen nur die zwei letzten Mischlinge eine grössere Affinität zwischen ihren rassefremden Chromosomen. Bei *Smerinthus populi* var.

austauti × *populi* konjugieren sogar in einem beträchtlichen Teil der Spermatozyten alle 28 *populi*- und *austauti*-Chromosomen miteinander; in dem anderen Rassenmischling *Sm. ocellata* × *ocellata* var. *planus* ist die Affinität schon sehr viel stärker herabgesetzt, und er kann demzufolge nur 5—18 konjugierte Chromosomenpaare aufweisen. Bei dem darauf folgenden *Dicranura*-Bastard schwankt die Anzahl der konjugierenden Paare sogar zwischen 4 und 20. Zu diesen Zahlen der beiden letzten Mischlinge muss jedoch bemerkt werden, dass die untersten wohl das richtige treffen, die höchsten dagegen sicher zu hoch sind. Infolge der geringen Affinität der Elternarten zu einander findet nämlich eine Chromatolyse statt (F e d e r l e y, 1915 b), die sich in einem Zusammenfliessen der Chromosomen äussert. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen 36 resp. 29 sind also mit grösster Wahrscheinlichkeit nicht nur eine Folge einer allgemeiner stattgefundenen Konjugation, sondern das Resultat eines chromatolytischen Zusammenfliessens der artfremden Chromosomen. Die nächste Affinitätsstufe finden wir bei den reziproken Bastarden zwischen *Pygæra curtula* und *P. pigra*, bei denen nur wenige Chromosomenpaare miteinander konjugieren. Und schliesslich zeigen die drei ersten angeführten Bastarde in vielen Zellen einen totalen Verlust der Affinität, in dem alle die elterlichen Chromosomen in unverminderter Zahl nebeneinander gezählt werden können. In anderen Zellen kommen ganz vereinzelte Chromosomenpaare vor, die die Konjugation eingegangen sind. Bei dem »Gattungsbastard» *Smerinthus ocellata* × *Dilina tiliæ* konnte dies zwar infolge Mangel an gutem Untersuchungsmaterial nicht exakt festgestellt werden, aber alles deutet doch darauf hin, dass bivalente Chromosomen hier nur äusserst selten, wenn überhaupt, gefunden werden.

Die acht untersuchten Mischlinge beweisen also, dass nicht nur Bastarde zwischen L i n n é'schen Arten eine sehr starke Verminderung oder einen totalen Verlust der Chromosomenaffinität zeigen, sondern dass dieselbe Erscheinung auch bei sogenannten Rassenmischlingen vorkommt. Besonders überraschend ist die geringe Affinität zwischen den

ocellata-Chromosomen und denjenigen ihrer chinesischen var. *planus*. Weiter scheint aus der Tabelle noch hervorzugehen, dass die Abnahme der Affinität mit der Entfernung der Arten von einander in systematischer Hinsicht ungefähr gleichen Schritt hält. Die Frage schien mir von so grosser prinzipieller Bedeutung für die Vererbungslehre zu sein, dass ich beschloss meine Untersuchungen fortzusetzen um zu erfahren, ob ein Parallelismus zwischen der Verminderung der Chromosomenaffinität und der zunehmenden Entfernung im System tatsächlich existiert.

Material und Methode.

Als Herr Kurt John in Leipzig im Sommer 1913 mir Eier von *Chærocampa porcellus* anbot, die durch Samen von *Chærocampa elpenor* befruchtet waren, nahm ich die Gelegenheit gerne wahr diesen Schwärmerbastard zu untersuchen, besonders deshalb, dass die »systematische Verwandtschaft» dieser beiden Arten sehr umstritten ist und über dieselbe sehr verschiedene Ansichten herrschen.

Leider kam das Material mir nicht in gutem Zustande in die Hände, wodurch die Zuchtresultate wenig befriedigend ausfielen. In der ersten Sendung, die mir von Herrn John zuging, hatten die Raupen unterwegs die Eier verlassen, und nur wenige konnten gerettet werden. Um den Verlust zu decken sandte mir Herr John später noch eine Anzahl Raupen, aber von diesen war ein Teil während der langen Reise verhungert, ein anderer hatte so stark gelitten, dass die Raupen später untergingen. Es gelang mir nur zwei Raupen zur Verpuppung zu bringen, alle übrigen starben früher oder später, ob infolge Nachwirkungen der beim Transport erlittenen Schäden oder infolge konstitutioneller Schwäche, wie sie bei Bastardraupen sehr häufig ist, war nicht möglich zu entscheiden. Dennoch scheint mir die Ursache eher in schädlichen äusseren Einflüssen zu liegen, wie ich später zeigen werde.

Von den Puppen war eine männlichen Geschlechts. Da

das Material so gering und eine Kontrolle desselben sehr wünschenswert erschien, beschloss ich, in der Hoffnung das Imago zu erhalten, die Puppe lebend zu kastrieren. Die Operation wurde an der 5—6 Tage alten Puppe ausgeführt und fiel so glücklich aus, dass der Falter 17 Tage später ausschlüpfte, und obgleich ein wenig verkrüppelt, dennoch den erwünschten einwandfreien Beweis für die hybride Natur der Raupe und des fixierten Testis lieferte. Die andere Puppe ergab ein tadelloses Bastardweibchen, dessen Ovarien ich leider aus verschiedenen Gründen nicht fixieren konnte.

Der herauspräparierte Hoden wurde in dem Gemisch von Carnoy fixiert. Als Färbungsmittel kam das Eisenhämatoxylin nach Heidenhain mit Nachfärbung mit Thiazinrot R oder Lichtgrün zur Verwendung.

Die Hoden der Eltern wurden nach derselben Methode behandelt, um einen Vergleich mit dem Bastardhoden zu ermöglichen.

Nur ausnahmsweise scheint der Testis der erwachsenen Raupe Reifungsteilungen zu enthalten. Aber schon kurz nach der Verpuppung, wenn die paarigen Hoden sich zu einem unpaarigen vereinigen, kommen Spermatozytenteilungen reichlich vor. Noch einige Monate nach der Verpuppung findet man alle Stadien der Spermatogenese.

Die Spermatogenese der Eltern und des Bastards.

Die Spermatogenese gestaltet sich bei den beiden Elternarten vollständig gleich. Es ist mir nicht möglich gewesen einen einzigen Unterschied zwischen den beiden Arten zu finden. Die folgende Beschreibung der Spermatogenese passt deshalb ebenso gut für *porcellus* wie für *elpenor*.



Fig. 1. *Chœrocampa porcellus*. Äquatorialplatte einer Spermatogonienteilung mit 58 Chromosomen.

Die Spermatogonienteilungen sind in meinem Material weit deutlicher als bei den von mir früher untersuchten Lepidopterenarten. Ob dies an einer besonders günstigen Fixierung liegt, oder ob die Zusammenbal-

lung der Chromosomen in den Spermatogonien der *Chærocampa*-Arten tatsächlich eine geringere ist, wage ich nicht zu entscheiden. Es ist mir gelungen in einer Platte (Fig. 1) die diploide Zahl 58 festzustellen; in mehreren anderen sind alle Chromosomen mit wenigen Ausnahmen sichtbar. Die Synapsis und die darauf folgenden Stadien sind auch sehr schön; ganz besonders klar und deutlich gestaltet sich die Diakinese, die öfter klare Tetraden aufweist. In den Reifungsspindeln sind die Äquatorialplatten äusserst deutlich und die weit von einander liegenden Chromosomen sehr leicht zu zählen. Durchgehend kommen 29 Chromosomen vor, welche Zahl ich in etwa 25 Platten jeder Art sicher feststellte ohne eine einzige Ausnahme zu finden. Wie ähnlich die Platten von *porcellus* und *elpenor* sind geht aus einem Vergleich der Figuren 2 und 3 hervor. Die Zentrosomen sind sehr deutlich und die Strahlung scharf hervortretend. Auch ausserhalb der Zelle können die Strahlen während der Diakinese beobachtet werden. Die zweite Reifungsteilung erfolgt ganz wie die erste, nur die geringeren Grössenverhältnisse und die Univalenz der Chromosomen ermöglichen das Unterscheiden der beiden Teilungen (Vgl. Fig. 2 und 3). Über die Periode der Metamorphose der Spermatiden ist nichts merkwürdiges zu erwähnen. Sie verläuft ganz wie bei den übrigen bekannten Lepidopteren.

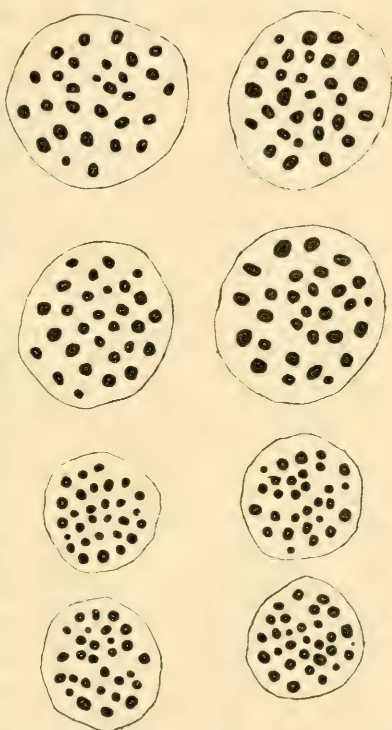


Fig. 2. *Chærocampa porcellus*. Äquatorialplatten der ersten und zweiten Reifungsteilung mit 29 Chromosomen.

Nebenbei verdient vielleicht die V e r s o n'sche Zelle hervorgehoben zu werden. Sie ist sehr gross und besitzt zahlreiche grössere und kleinere Vacuolen, so dass man fast von einer schaumigen Struktur des Plasmas reden könnte. Ihr Aussehen erweckt beim Beobachter die Vorstellung, dass er es mit einer sezernierenden Zelle zu tun hat, welcher bei der Spermatogenese eine wichtige Rolle zuerteilt worden ist.

Wir kommen jetzt zu der Spermatogenese des Bastards und beginnen unsere Schilderung derselben mit den Spermatogonien. Da beide Eltern 29 Chromosomen in den Spermatozyten enthalten, so war es a priori anzunehmen, dass die Spermatogonien des Bastards sich in keiner Beziehung von denjenigen der Eltern unterscheiden würden, da ja diese Phase bei allen bekannten Bastarden normal zu verlaufen scheint. Tatsächlich ist die Ähnlichkeit eine vollständige. Leider ist es mir dennoch nicht möglich gewesen die Zahl exakt festzustellen, aber annähernd 58 habe ich auch hier zählen können.

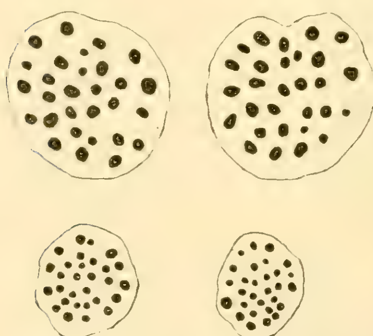


Fig. 3. *Chærocampa elpenor.* Äquatorialplatten der ersten und zweiten Reifungsteilung mit 29 Chromosomen.

Die Synapsis und die darauf folgenden Phasen der Bastardspermatogenese zeigen keine Abweichungen von denjenigen der Eltern. Auch die Diakinese macht einen in jeder Beziehung normalen Eindruck; Tetraden fehlen nicht.

Die grösste Überraschung bringen jedoch die Reifungsteilungen. Ich hatte eine hochgradige Störung der Chromosomenaffinität erwartet und vermutete demzufolge in den Äquatorialplatten annähernd 58 Chromosomen zu finden. Zu meinem Erstaunen erwies es sich aber, dass die Reifungsteilungen ganz wie bei den Eltern statt finden. In 37 Platten der ersten Reifungsteilung war es mir möglich die Chromosomenzahl vollständig sicher als 29 festzustellen, und nur in 2 Platten konnte ich 30 Chromosomen zählen. Hier

hatten also nur 28 Chromosomenpaare konjugiert und ein einziges Paar hatte ihre Selbständigkeit nicht aufgegeben. In der Fig. 4 sind zwei Platten mit 29 Chromosomen (oben) und die beiden mit 30 (unten) abgebildet. Auf den ersten Blick fällt die grosse Ähnlichkeit mit den Elternplatten in die Augen.

In der zweiten Reifungsteilung pflegen bei den meisten Bastarden die Anomalien schon sehr erheblich zu sein, aber von solchen entdeckt man hier keine Spur. Wie es auch bei den Elternarten der Fall ist, sind die vollständig klaren und einwandfreien Äquatorialplatten der zweiten Teilung recht selten. Es ist mir dennoch gelungen in 9 Platten die Zahl 29 ganz zweifellos zu konstatieren (Fig. 4).

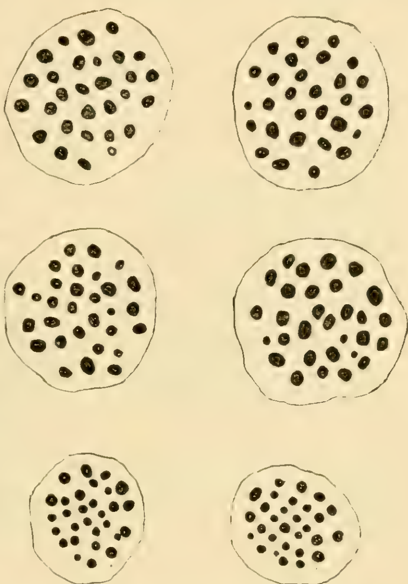


Fig. 4. *Chærocampa porcellus* ♀ × *elpenor* ♂. Äquatorialplatten der ersten Reifungsteilung mit 29 (oben) und 30 Chromosomen (unten) sowie der zweiten Reifungsteilung mit 29 Chromosomen.

Noch auffallender als der völlig normale Verlauf der Reifungsteilungen ist die Metamorphose der Spermatiden. Ich habe nämlich keine Störungen bei derselben entdecken können; alle Zellen entwickeln sich ganz regelmässig und gleichzeitig und liefern schliesslich Spermatozoen, die in den Präparaten keine Unterschiede von den reinen Samenzellen in den *porcellus*- und *elpenor*-Präparaten aufweisen.

Die ganze Spermatogenese des Bastards verläuft also — wenn wir von den zwei Zellen mit 30 Chromosomen absehen — in morphologischer Hinsicht vollständig normal. Dass in physiologischer Beziehung jedoch Störungen vorkommen, brauchen wir wohl kaum zu bezweifeln, aber sie entziehen sich bei den von uns angewandten Metho-

den unserer Beobachtung und sollen nicht Gegenstand unserer Untersuchung sein. Ob die Spermatozoen funktionsfähig sind, ist mir nicht bekannt. Der Bastard ist überhaupt nur wenige Male gezüchtet worden, und Angaben über etwaige Rückkreuzungen mit den Elternarten habe ich in der Litteratur nicht finden können. Es wäre von grösstem Interesse zu erfahren, ob solche möglich sind und lebensfähige sekundäre Bastarde liefern, und vor allem, ob eine F_2-Generation zu erreichen ist. Nachdem ich die Spermatogenese des Bastards untersucht habe und den völlig ungestörten und normalen Verlauf derselben feststellen konnte, muss ich die ungünstigen Resultate bei der Zucht ausschliesslich exogenen Ursachen zuschreiben und bezweifle nicht, dass es möglich wäre einen ziemlich grossen Prozentsatz F_2-Tiere zu erhalten. Leider wird dies in unserem kaltem Klima kaum gelingen, weil die F_1-Tiere nach einer Puppenruhe von c:a 3 Wochen erscheinen, und die Beschaffung des Futters für die Raupen im Spätherbst nicht möglich ist.

Findet eine Verminderung der Chromosomenaffinität parallel mit der abnehmenden „systematischen Verwandtschaft“ statt?

In der Einleitung wurde schon vermittels der Tabelle auf S. 3 gezeigt, dass die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen über die Spermatogenese einer Anzahl Mischlinge die Vermutung gestatten, dass Hand in Hand mit der abnehmenden »systematischen Verwandtschaft» eine Verminderung der Affinität zwischen den Chromosomen der betreffenden Formen statt hat. Es gelang mir nämlich verschiedene Zwischenstufen zwischen der normalen Chromosomenaffinität bei Individuen derselben Art einerseits und der vollständig fehlenden Affinität zwischen den art- und gattungsfremden Chromosomen andererseits nachzuweisen, und der in Rede stehende Parallelismus zwischen diesen beiden Erscheinungen war unverkennbar.

In die in der Tabelle gegebene Serie lässt sich noch ein von Doncaster (1914) vor kurzem veröffentlichter, sehr interessanter Fall unschwer einfügen. Doncaster unter-

suchte die Gametogenese der Bastarde zwischen den Geometriden *Lysia (Biston) hirtaria* und *Ithysia* (*Nyssia*) *zonaria*. Bei diesen Bastarden findet nämlich eine Konjugation nur zwischen 5—15 Paaren von den 70 Chromosomen statt, während die überwiegende Mehrzahl (also 60—40) der Chromosomen keine Affinität zeigt. Über den systematischen Wert der Elternarten scheint die Auffassung verschieden zu sein. Staudinger zieht in seinem Katalog beide zu der Gattung *Biston*, wogegen die Engländer, ihre Vorliebe für eine Aufspaltung der Gattungen nicht verneinend, dieselben in verschiedene Genera stellen. Es dürfte wohl Geschmacksache sein, ob man sich der einen oder der anderen Auffassung anschliesst; in dem Punkte sind jedoch alle einig, dass die beiden Formen als »gute Arten» zu bezeichnen sind. Die Unterschiede zwischen ihnen sind nämlich recht erheblich. Hier verdient nur erwähnt zu werden, dass das Weibchen von *hirtaria* normal entwickelte Flügel wie sein Männchen besitzt, während das *zonaria*-Weibchen flügellos ist. Es ist also begreiflich, dass die Affinität zwischen den Chromosomen eine sehr geringe ist, wozu wohl noch beitragen dürfte, dass *hirtaria* 14 *zonaria* dagegen 56 Chromosomen besitzt. Man mag nun die Bastarde unter der Etikette Genus- oder Speziesbastarde aufführen, so lassen sie sich dennoch in die untersuchte Serie einreihen.

Vor kurzem ist eine andere Untersuchung erschienen, die gleichfalls für unsere Frage von grossem Interesse ist, weil ihre Resultate gewissermassen einen Gegensatz zu den von Doncaster und mir gewonnenen bilden. Foot und Strobell haben die Spermatogenese der Hemipteren *Euschistus variolarius* und *E. servus* untersucht und dieselbe mit derjenigen ihrer F_1- und F_2-Bastarde verglichen. Es stellte sich hierbei heraus, dass zwischen den Chromosomenverhältnissen der reinen Arten und der Bastarde überhaupt kein Unterschied existiert. Offenbar konjugieren nicht nur sämtliche Autosomen von *servus* und *variolarius* mit einander, sondern auch ihre X- und Y-Chromosomen gehen eine ganz normale Verbindung ein. Ob die Eltern allgemein von den Hemipterologen als Arten und nicht etwa als Rassen

angesehen werden, ist mir nicht bekannt. Sie scheinen jedenfalls, mit einander gekreuzt, einen recht grossen Prozentsatz lebensfähiger Individuen zu erzeugen, die wiederum sowohl unter sich als mit den Eltern gepaart Nachkommenschaft ergeben können. Dies spricht ja nach der üblichen physiologischen Begrenzung des Artbegriffes, die übrigens bei weitem nicht immer stichhaltig ist, für eine »nähere Verwandtschaft» als diejenige zwischen zwei Arten. Beiläufig kann ich es nicht unterlassen zu erwähnen, dass in dem Fall *Euschistus* die Korrelation zwischen Chromosomenaffinität und Fertilität wieder zum Ausdruck kommt, und dass weiter der dritte im Bunde, die mendelsche Spaltung, auch nicht zu fehlen scheint, worauf die bei der Kreuzung gewonnenen Resultate hindeuten. Wie ich schon öfter betont habe, dürften nämlich die mendelnden Bastarde immer fruchtbar sein, und die Spaltung in der bei der Reduktionsteilung stattfindenden Trennung der vorher konjugierten Chromosomen ihre morphozytologische Erklärung finden, wogegen umgekehrt wieder die Sterilität, Konstanz und fehlende Chromosomenaffinität der Bastarde mit einander innig verbunden zu sein scheinen.

Die Ähnlichkeit zwischen den von Foot und Strobell gewonnenen Resultaten bei *Euschistus* und dem von mir soeben beschriebenen Fall bei dem *Chærocampa*-Bastard ist ja auffallend. In beiden war eine fast vollständig ungestörte Affinität zwischen den zusammengebrachten, fremden Chromosomen vorhanden. Wie lässt sich dies mit der systematischen Stellung der Eltern zu einander und den Erfahrungen an anderen Mischlingen in Einklang bringen?

Wir haben bis jetzt die systematische Valenz von *porcellus* und *elpenor* überhaupt nicht erörtert und wollen die Frage auch jetzt nur insofern berühren als sie für unsere Untersuchung direkt Interesse hat.

Linné betrachtete die beiden Arten als zu der Gattung *Sphinx* gehörend, in welcher er die Mehrzahl der Sphingiden einreihte. Später wurde das Genus *Sphinx* aufgelöst, aber unsere beiden Arten wurden noch dauernd von vielen Lepidopterologen zu derselben Gattung gezogen. So finden wir

sie nebeneinander in den Genera *Deilephila* und *Chærocampa* um nur diese am meisten bekannten zu nennen. Aber noch später wurden auch unsere Arten von einander getrennt, und wir notieren jetzt *Metopsilus porcellus* neben *Chærocampa elpenor* (Vgl. Staudinger) oder *Theretra porcellus* neben *Eumorpha elpenor* (Vgl. Tutt), andere Namen zu verschweigen. Die Engländer gehen auch in diesem Fall bei der Auflösung der älteren Gattungen an der Spitze, und Tutt motiviert die Trennung unserer Arten von einander und die Aufstellung besonderer Gattungen für dieselben damit, dass der *porcellus*-Raupe ein Horn fehlt — sie besitzt nur eine Erhöhung auf dem Platz des Hornes — während *elpenor* ein deutliches Horn trägt. Wiederum andere Systematiker betrachten den verschiedenen Flügelschnitt der Imagines als ein Gattungsmerkmal.

Es scheint mir, dass die grosse Vorliebe für fast jede Art eine eigene Gattung zu schaffen, wie sie tatsächlich bei den Engländern vorkommt, zwecklos ist und nur Verwirrung hervorruft. Schon deshalb dürfte sie zu verwerfen sein, dass die systematischen Einheiten Genus und Spezies schliesslich dieselbe Valenz erhalten, und die eine also überflüssig wird. Was aber unseren speziellen Fall betrifft, kommen mir die Differenzen zwischen den Arten durchaus nicht so gross vor, dass sie die Aufstellung neuer Genera erforderten. Ich schliesse mich vollständig Weismann an, der sich in seiner berühmten Arbeit über die Entstehung der Zeichnung bei den Sphingiden-Raupen dagegen opponiert hat, »dass man zwei Arten, deren Raupen eine so vollständige Übereinstimmung zeigen, wie *Chærocampa Elpenor* und *Porcellus* in zwei Gattungen auseinander reissen kann». Gegen Tutt möchte ich noch hervorheben, dass die junge, frisch ausgeschlüpfte Raupe von *porcellus* ein Horn besitzt, dass dieses aber in den folgenden Stadien nicht mehr wächst und demzufolge im Vergleich zu dem grossen Körper unmerklich wird, trotzdem es, wie Weismann schreibt, tatsächlich noch vorhanden ist.

Wenn wir aber *porcellus* und *elpenor* nicht als Vertreter eigener, selbständiger Gattungen betrachten wollen, so kön-

nen wir ihnen unmöglich das Recht der Artvalenz absprechen. Sie wurden ja, wie gesagt, schon von L i n n é als gute Spezies anerkannt. Zwar könnte man ja ihre gemeinsame Chromosomenzahl so deuten, dass sie als Arten einander sehr nahe ständen, denn eine ähnliche Chromosomengarnitur wird im allgemeinen als ein Zeichen »systematischer Verwandtschaft» angesehen. Es können aber auch recht ähnliche Arten derselben Gattung sogar in bezug auf die haploide Chromosomenzahl sehr erhebliche Differenzen aufweisen. So besitzt — um nur einige Beispiele zu nennen — *Orgyia* antiqua 14, *O. ericæ* dagegen 30, *Dicranura vinula* 21, *D. erminea* dagegen 28, die *Pygæra*-Arten *pigra*, *curtula* und *anachoreta* resp. 23, 29 und 30 Chromosomen. Den grössten Unterschied treffen wir bei den von D o n c a s t e r untersuchten *Biston*-Arten, *hirtaria* und *zonaria* mit resp. 14 und 56 Chromosomen als haploide Zahl, aber hier sind die morphologischen Unterschiede zwischen den Arten schon so gross, dass ihre Ansprüche auf eigene Gattungen besser motiviert erscheinen.

Gegen die obige Auffassung von der Bedeutung der gleichen Chromosomenzahl bei zwei Arten kann aber der Einwand gemacht werden, dass gerade die haploiden Zahlen 29 und 30 bei den Schmetterlingen äusserst häufig sind und in verschiedenen Familien vorkommen, sowie dass im Tier- und Pflanzenreich Gattungen ja sogar Familien bekannt sind, deren Arten alle dieselbe Chromosomenzahl aufweisen. Die Anzahl der Chromosomen liefert also an und für sich kein Kriterium für die systematische Valenz eines Typus, was ja auch aus dem sowohl bei Tieren als Pflanzen bekannten nicht seltenen Vorkommen von tetraploiden und octoploiden Chromosomengarnituren bei Individuen derselben Art hervorgeht.

Es steht also fest, dass die niedrigste systematische Einheit, die wir *porcellus* und *elpenor* zuerteilen können, diejenige der Art ist. Als gute L i n n é'sche Arten müssten sie aber, nach meinen bis jetzt gemachten Erfahrungen, gar keine oder eine ganz geringe Affinität zwischen ihren Chromosomen aufweisen. Wie wir sahen ist aber das Gegenteil der Fall. Es ist also deutlich, dass eine grössere oder geringere

morphologische Ähnlichkeit, die ja in erster Linie den Grund für die systematische Wertschätzung liefert, nicht immer mit einer parallelen grösseren oder geringeren Chromosomenaffinität verknüpft zu sein braucht. Ob der jetzt untersuchte Fall eher als eine Ausnahme aufzufassen ist, und die in der Tabelle aufgeführte Reihe auch noch ferner komplettiert werden kann, oder ob der dort zum Vorschein kommende Parallelismus zwischen morphologischer Ähnlichkeit und Chromosomenaffinität nur ein reiner Zufall ist, müssen künftige Untersuchungen an einem grösseren Material entscheiden. Jedenfalls beweist die vorliegende Untersuchung, dass Studien an der Gametogenese von Mischlingen sehr fruchtbar und für die Genetik erwünscht sind. Was speziell den jetzt behandelten Fall betrifft, so wäre es von grösstem Interesse zu erfahren, ob der Dreibund, — Fertilität, Chromosomenaffinität und Mendelspaltung — auch hier realisiert ist.

Zusammenfassung.

Die *Chærocampa*-Arten *porcellus* und *elpenor* besitzen beide im männlichen Geschlecht die haploide Chromosomenzahl *29*.

Bei dem Bastard ist die Affinität zwischen den artfremden Chromosomen in fast allen Spermatozyten völlig ungestört, und während der ganzen Spermatogenese kommen überhaupt keine Anomalien vor. In den Spermatozyten können durchgehend *29* Chromosomen gezählt werden; nur in zwei einzelnen Zellen gelang es mir die Zahl *30* festzustellen.

Aus den bis jetzt an anderen untersuchten Mischlingen gewonnen Resultaten wurde der Schluss gezogen, dass mit abnehmender morphologischer Ähnlichkeit eine Verminderung der Chromosomenaffinität stattfindet. Der Bastard *porcellus* × *elpenor*, der sicherlich als Speziesbastard, möglicherweise sogar als Gattungsbastard, aufzufassen ist, zeigt aber eine ganz unverminderte Affinität zwischen den zusammengebrachten fremden Chromosomen und bildet also eine auffallende Ausnahme.

Litteraturverzeichniss.

Doncaster L. 1914. On the Relations between Chromosomes, Sex-limited Transmission and Sex-determination in Abraxas grossulariata. Journal of Genetics. Vol. IV. p. 1—21. Pl. I—III.

Doncaster, L. siehe Harrison.

Federley, Harry. 1913. Das Verhalten der Chromosomen bei der Spermatogenese der Schmetterlinge *Pygæra anachoreta, curtula* und *pigra* sowie einiger ihrer Bastarde. Zeitschr. f. induktive Abstammungs- und Vererbungslehre. Bd. 9. S. 1—110. Taf. 1—4.

—»— 1914. Ein Beitrag zur Kenntnis der Spermatogenese bei Mischlingen zwischen Eltern verschiedener systematischer Verwandtschaft. Öfversigt af Finska Vet. Soc. Förh. Bd. LVI, A N:o 13, 28 S.

—»— 1915 a. Chromosomenstudien an Mischlingen. I. Die Chromosomenkonjugation bei der Gametogenese von Smerinthus populi var. austauti × populi. Ein Beitrag zur Frage der Chromosomenindividualität und der Gametenreinheit. Ibid. Bd. LVII, A N:o 26, 36 S.

—»— 1915 b. Chromosomenstudien an Mischlingen II. Die Spermatogenese des Bastards Dicranura erminea ♀ × D. vinula ♂ Ibid. Bd. LVII, A. N:o 30, 26 S.

Foot, Katharine and Strobell, E. C. 1914. The Chromosomes of Euschistus variolarius, Euschistus servus and the Hybrids of the F_1 and F_2 Generations. Archiv für Zellforschung. Bd. XII, S. 485—512. Taf. XXXVI.

Harrison, J. W. H. and Doncaster, L. 1914. On Hybrids between Moths of the Geometrid Sub-Family Bistoninae, with an Account of the Behaviour of the Chromosomes in Gametogenesis in Lycia (Biston) Hirtaria, Ithysia (Nyssia), Zonaria and in their Hybrids. Journal of Genetics. vol. III, p. 229—248. Pl. XVII—XVIII.

Seiler, J. 1913. Das Verhalten der Geschlechtschromosomen bei Lepidopteren. Zool. Anz. Bd. XLI, S. 246—251.

Staudinger, O. und Rebel, 1901. Catalog der Lepidopteren des palaearctischen Faunengebietes. 3. Aufl. Berlin.

Tutt, J. W. 1904. A Natural History of the British Lepidoptera. Vol. IV. London—Berlin.

Weismann, August, 1876. Studien zur Descendenz-Theorie. II. Ueber die letzten Ursachen der Transmutationen. 1. Die Entstehung der Zeichnung bei den Schmetterlings-Raupen. Leipzig.

Erklärung der Figuren.

Die Figuren sind mit dem apochromatischen Objektiv, Homog. Immersion, 1,5 mm Brennweite und dem Kompensationsokular 12 von Z e i s s und mit Hilfe der Z e i s s'schen Zeichenapparate auf Objekttischhöhe bei einer Tubuslänge von 160 mm gezeichnet. Die Vergrösserung beträgt also ungefähr × 2000.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 13.

Neue Methode zur Aufspaltung der Äther

Von

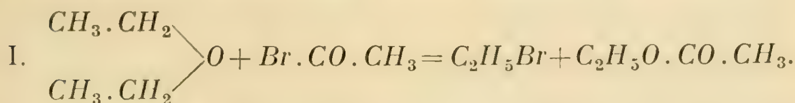
Ossian Aschan.

(Eingereicht den 25. Oktober 1915; gedruckt den 3. Januar 1916.)

Bekanntlich sind die Äther indifferente Körper. Eigentlich lassen sie sich nur beim Erhitzen mit Schwefelsäure, wasserfreier oder verdünnter, und mit Haloidwasserstoffsäuren, namentlich Jodwasserstoffsäure, leicht spalten. Fügen wir noch hinzu, dass Alkyläther durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid die entsprechenden Alkylchloride geben, und dass Äther der Benzolreihe beim längeren Erhitzen mit alkoholischem Kali in Phenol und Alkohol sowie mit Aluminiumchlorid in die Phenole übergehen, so sind damit die allgemeinen Reaktionen zur Spaltung derselben genannt.

In der vorliegenden Mitteilung soll gezeigt werden, dass man in Acetylbromid über ein Agenz verfügt, das die Äther sowohl der aliphatischen wie der Benzolreihe aufspaltet.

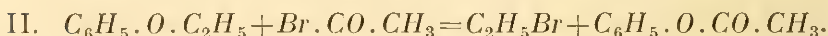
Bei der Reaktion verteilen sich die beteiligten Radikale, soweit bisher festgestellt worden, in der Weise, dass die *einfachen Äther*, von denen Diäthyl- und Diamyläther unter Arbeit kamen, Halogenalkyl bezw. Essigsäureester geben:



I. $$\begin{matrix} CH_3.CH_2 \\ CH_3.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + Br.CO.CH_3 = C_2H_5Br + C_2H_5O.CO.CH_3.$$

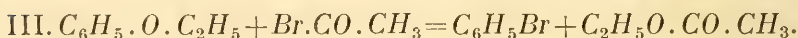
Gemischte Äther, unter denen allerdings nur zwei Phenol-

äther untersucht worden sind, geben mit Acetylbromid hauptsächlich Alkylbromid sowie Phenylacetat, z. B.



II. $C_6H_5 . O . C_2H_5 + Br . CO . CH_3 = C_2H_5Br + C_6H_5 . O . CO . CH_3$.

Gleichzeitig entstehen aber ausserdem in kleiner Menge Brombenzol und der Essigsäureester des beteiligten Alkyls:



III. $C_6H_5 . O . C_2H_5 + Br.CO . CH_3 = C_6H_5Br + C_2H_5O . CO . CH_3$.

Durch eine spätere Untersuchung sollen weitere Erfahrungen über die neue Reaktion gesammelt werden. Es ist nicht zu bezweifeln, dass die Reaktion allgemeiner Natur ist, und dass folglich auch einerseits gemischte Äther der Fettreihe sowie der alicyklischen Reihe, andererseits die Bromide anderer Säuren, sowohl Fettsäuren wie aromatischer Säuren, derselben unterliegen. Auch soll ermittelt werden, wie Säurechloride bezw. -jodide sich verhalten. Soviel ist schon beobachtet worden, dass ein Zusatz von freiem Jod die Einwirkung des Acetylbromids beschleunigt. Das Jod wirkt hier nicht nur katalytisch sondern nimmt an der Umsetzung regen Teil.

An den Versuchen waren die Herren Studd. Urho Arvola sowie Ragnar Lydén beteiligt.

Experimenteller Teil.

1. Die Einwirkung von Acetylbromid auf Äthyläther (U. Arvola).

a. In Gegenwart von Jod.

28,9 g Acetylbromid und 17,4 g absoluter Äther wurden in Gegenwart von 1,5 g Jod unter einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler auf dem Wasserbade während 5 Stunden erhitzt, nach welcher Zeit der scharfe Geruch des Bromides in den angenehmen des Essigesters verwandelt worden war. Das freie Jod wurde mit Quecksilber entfernt. Die Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit Soda und Wasser sowie Trocknen mit $CaCl_2$ destilliert. Dabei ging sie zwischen 39 und 77° über. Es wurden bei

erneuter Destillation die Fraktionen 37—40° und 76—78° getrennt.

Die Fraktion 37—40° zeigte auf dem Kupferdraht starke Halogenreaktion und zeigte das spec. Gewicht $d_4^{20} = 1{,}2794$. Obwohl die Konstante von der des Äthylbromids, $d_4^{20} = 1{,}4555$, beträchtlich abweicht, so bleibt jedoch kein Zweifel darüber übrig, dass Äthylbromid, allerdings mit dem als Ausgangsmaterial angewandten Äthyläther verunreinigt, vorliegt.

In der *Fraktion 76—78°* wurde eine Esterbestimmung gemacht. Zu dem Ende wurden 0,3852 g Substanz mit Natronlauge von der Normalität 0,50672 gekocht. Verbraucht wurden 8,54 ccm, woraus der Essigestergehalt von 67,27 %, statt des theoretischen 68,17 %, hervorging.

Die Reaktion findet demnach nach der obigen Formel I. statt.

b. In Abwesenheit von Jod.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass eine Einwirkung unter diesen Umständen nicht im Wasserbade erzielt werden konnte, wurden 12,3 g Acetylbromid und 7,4 g Äthyläther in einem geschlossenen Rohr erhitzt. Als man während 8-stündigem Erhitzen bei 120° keine Einwirkung bemerken konnte, wurde während der gleichen Zeit auf 150° erhitzt. Dabei verschwand der leicht erkenntliche Geruch des Bromids. Durch Vorarbeitung des Produktes wurden wie im vorigen Falle die beiden gleichen Produkte der Einwirkung, nämlich Äthylbromid und Essigester, nachgewiesen.

2. *Einwirkung von Acetylchlorid auf Äthyläther.*
(U. Arvola).

7,85 g Acetylchlorid und 7,4 g absoluter Äther wurden unter Zusatz von 1 g Jod zunächst 8 Stunden lang auf 120°, dann die gleiche Zeit auf 150° erhitzt. Das bei 35—60° siedende Produkt, worin der Geruch der beiden Ausgangskörper hervortrat, zeigte sich als unverändert. Ferner konnten beim Verarbeiten desselben weder Äthylchlorid, durch hervortreten eines brennbaren, halogenhaltigen Gases beim

Öffnen des Rohrs, noch Essigester aufgefunden werden. Der Versuch verlief also negativ.

3. *Einwirkung von Acetylbromid auf Amyläther.* (R. Lydén).

a) In Gegenwart von Jod.

30 g Amyläther und 26,5 g Acetylbromid (die theoretische Menge +3 g) wurden 2 Stunden lang auf freiem Feuer erhitzt und, nachdem eine herausgenommene Probe das Ausbleiben einer Reaktion angezeigt hatte, mit 1,5 g Jod versetzt. Nach weiterem 3-stündigem Kochen war das Jod, wie eine Prüfung mit Stärkekleister angab, verbraucht worden. Es wurden dann 1 g Jod von neuem zugegeben, gekocht und nach dem Verbrauch des Jods in gleicher Weise weiter verfahren, bis die Zeit der Einwirkung 20 Stunden ausmachte. Dabei waren in Allem 5,5 g Jod zugesetzt worden. Es wurde nach dieser Zeit bestimmt, wie viel Acetylbromid noch unangegriffen geblieben war.

1,177 g des Produktes wurden mit Wasser behandelt, und aus der von den öligen Bestandteilen geschiedenen Lösung 0,317 g $AgBr$, entsprechend 0,2074 g Acetylbromid, erhalten. Hieraus berechnet sich die ganze unveränderte Menge des Körpers auf 8,898 g und, nach dem Abzug des von vorn herein zugegebenen Überschusses von 3 g, auf 5,898 g. Das zugesetzte Jod entspricht seinerseits einen Acetylbromidgehalt von 5,327, falls die wahrscheinliche Annahme gemacht wird, dass das Brom einfach durch Jod substituiert worden ist. Es wären dann nur 0,5 g Acetylbromid vorhanden gewesen.

Es wurde noch 12 Stunden weiter gekocht, und dann destilliert:

Bis 125°	3,5 g
125—135°	11,5 »
135—145°	14,5 »
145—160°	9,0 »
160—169°	2,5 »

Nachdem die nebenstehenden Fraktionen mit Wasser gewaschen und mit trocknem Kaliumkarbonat getrocknet wurden waren, wurden folgende neue Fraktionen erhalten:

1)	125—132°	6,5 g
2)	132—136°	5,0 »
3)	136—142°	8,0 »
4)	142—150°	3,5 »
5)	150—160°	4,0 »
6)	160—169°	2,5 »
		29,5 g

In der *Fraktion* 125—132°, worin man Amylbromid (Siedep. 128,7°) als Hauptprodukt annehmen müsste, ergab die Halogenbestimmung nach Carius in 0,2300 g Substanz 0,2315 *AgBr*, woraus die Menge des Amylbromids zu 0,1855 g oder 80,6 % der Gesamtfraktion berechnet wurde.

Die *Fraktion 125—132°* ergab in ähnlicher Weise auf 0,257 g 0,175 g Halogensilber. Auf Amylbromid berechnet entspricht dies 54,67 % der ganzen Fraktion. Ähnlich wurden in der *Fraktion* 136—142° (aus in 0,152 g derselben gefundenen 0,0775 g Halogensilber) 41,31 % Amylbromid berechnet.

Dagegen wurde der Halogengehalt in der *Fraktionen 142—150°* sowie *150—160°* als Amyljodid (Siedep. 155,4°) berechnet. Erstere ergab in 0,145 g 0,54 g Silberhalogen, letztere in 0,226 g 0,062 g Silberhalogen, woraus sich der Gehalt an Jod zu 20,13 % bezw. 14,8 % berechnet.

Zur Feststellung des wirklich *chemisch gebundenen Jodgehaltes* wurden sämtliche Fraktionen wieder vereinigt und darin eine Halogenbestimmung nach Carius gemacht. Dabei gaben 0,255 g Substanz 0,1735 g Silberhalogen, welche Menge nach halbstündigem Überleiten von Bromdampf bis zur Gewichtskonstanz auf 0,1615 g vermindert wurde. Aus der Differenz berechnet sich die von den Bromdämpfen substituierte Jodmenge auf 12,70 %. Folglich ist die Menge des Amyljodids in der vereinigten Fraktionen 5,835 g oder 19,78 %. Die Quantität *des chemisch gebundenen Jods* in der ganzen Masse machte also 3,74 g, also etwas weniger aus, als die anfangs zugesetzte Jodmenge betrug.

Aus der Analyse berechnet sich *die Brommenge* in den vereinigten Fraktionen in folgender Weise. Das Gewicht der ursprünglichen Silberfällung 0,1735 g ergab, mit der be-

stimmten Silberjodidmenge 0,0599 g vermindert, eine Silberbromidmenge von 0,1136 g. Daraus ergiebt sich die Gesamtmenge des Broms im Produkte zu 18,94 % und das gesamte Amylbromid darin zu 10,56 g oder 35,80 %.

Zur Berechnung des in dem gesamten Reaktionsprodukt eingehenden Estergehaltes wurde verseift, und dabei auf 0,96 g des Gemisches 0,306 g Kali verbraucht. Davon beläufen sich, nach den obigen Zahlen, auf dem verseiften Amylbromid 0,1277 g sowie auf dem Amyljodid 0,0539 g. Der Rest von 0,1244 g KOH entspricht 0,2884 g $CH_3 . CO . OC_5H_{11}$. Für den Estergehalt berechnen sich hieraus 30,04 %. Folglich betrug der ganze Estermenge auf 29,5 g Produkt 8,86 g.

Die Prozentzahl *des unveränderten Amyläthers* ist die Differenz 14,38 % zwischen 100 und der Summe 85,62 der vereinigten Prozentzahlen des Bromids, Jodids und Esters. Die ganze unverändert gebliebene Äthermenge, die also 14,38 % von 29,5 g ausmachte, betrug folglich 4,24 g.

Folgende Zusammenstellung zeigt den Gehalt der vorhandenen Körper in dem Reaktionsprodukte:

	Prozente:	Totalmenge:
$C_5H_{11}Br$	35,80 %	10,56 g
$C_5H_{11}J$	19,78 »	5,84 »
$C_2H_3O . OC_5H_{11}$	30,04 »	8,86 »
$(C_5H_{11})_2O$	14,38 »	4,24 »
	100,00 %	29,50 g

b. Einwirkung ohne Jod im geschlossenen Rohr.

30 g Amyläther und 24,5 g Acetylbromid (die theoretische Menge + 3 g) wurden etwa 24 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt. Hierauf wurde das Produkt mit Wasser gewaschen, mit trocknem Kaliumkarbonat getrocknet und 2-mal fraktioniert. Nachher resultierten folgende Fraktionen, die nach Carius analysiert wurden; die Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Tabelle I.

Fraktion	Menge g	Analysierte Substanzmenge g	Brommenge g	Brom in %	$C_5H_{11}Br$ in %	$C_5H_{11}Br$ in g
Bis 125°	1,5	0.238	0,0991	42,53	80,29	1,204
125—132°	13,0	0,1515	0,0587	38,74	73,20	9,516
132—136°	5,5	0,248	0,0556	22,44	42,40	2,332
136–145°	10,0	0,2165	0,0377	16,51	31,19	3,119
145—169°	3,0	0,247	0,0195	7,89	14,90	0,447

Die totale Menge *von Amylbromid*, *16*,618 g, beläuft sich auf *50*,36 % von der 33 g betragenden Totalmenge der Fraktionen.

Folgende Tabelle II. zeigt das Resultat der Verseifungsbestimmungen sowie die daraus hervorgegangenen *Amylacetat-Mengen:*

Fraktion	Angewandte Substanzmenge g	Kalimenge			Resultierende Estermenge g	Totale Estermenge	
		totale g	für das Bromid g	für den Ester g		in Prozent	in Gewicht g
Bis 125°	0,462	0,1643	0,1378	0,0265	0,0614	13,29	0,199
125—132°	0,687	0,2408	0,1868	0,0540	0,1252	18,22	2,368
132—136°	0,811	0,2937	0,1277	0,1660	0,3849	47,46	2,610
136—145°	1,103	0,3719	0,1278	0,2441	0,5660	51,31	5,130
145—169°	0,520	0,1265	0,0287	0,0978	0,2267	43,59	1,300

Die Menge des Amylacetats beträgt *11*,607 *g* sowie, auf die Totalmenge der Fraktionen berechnet, *35*,17 % derselben.

Die Quantität *des unveränderten Amyläthers* ist gleich der Differenz zwischen dem Gesamtgewicht der Fraktionen und der Summe der erhaltenen Mengen Amylbromid und Amylacetat. Sie beträgt also 4,775 g oder 14,47 %.

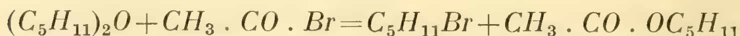
Das Verhältnis zwischen der drei Bestandteilen in dem Produkte wird durch folgende Zahlen veranschaulicht:

$C_5H_{11}Br$	50,36 %	oder	16,618 g
$C_2H_3O \,.\, OC_5H_{11}$	35,37 »	»	11,607 »
$(C_5H_{11})_2O$	14,47 »	»	4,775 »
	100,00 %		33,000 g

Rechnet man die Menge des zurückgebliebenen Äthers ab, so stehen die beiden Zersetzungsprodukte des an der Reaktion beteiligten Äthers in folgendem Verhältnis zu einander:

Amylbromid	16,618 g	oder	58,87 %
Amylacetat	11,607 »	»	41,13 »

während sich nach der Gleichung:



$$(C_5H_{11})_2O + CH_3 \,.\, CO \,.\, Br = C_5H_{11}Br + CH_3 \,.\, CO \,.\, OC_5H_{11}$$

folgende Prozentzahlen berechnen: Amylbromid: Amylacetat = 53,71 : 46,29. Dieselben stehen, in Anbetracht der sie zusammensetzenden vielen verschiedenen Bestimmungen, mit der Theorie in leidlicher Übereinstimmung.

Weit besser liess sich die Übereinstimmung des Zersetzungsvorganges mit den aus der Formel hergeleiteten theoretischen Zahlen durch folgenden einfacheren Versuch zeigen. Es wurden von neuem 30 g Amyläther und 26,5 g Acetylbromid in der oben beschriebenen Weise 36 Stunden auf 150—160° erhitzt, nachher wurde der Inhalt zur Zersetzung überschüssigen Acetylbromids auf Eis gegossen. Die abgeschiedene ölige Schicht wurde mit Soda und Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Das rückständige Produkt wog 48 g. Es wurden darin zwei Brombestimmungen nach Carius sowie zwei Verseifungen ausgeführt.

0,207 g gaben 0,1197 g $AgBr$, entsprechend 24,51 % Br oder 46,31 % $C_5H_{11}Br$.

0,196 g gaben 0,1119 g $AgBr$, entsprechend 24,31 % Br oder 45,94 % $C_5H_{11}Br$.

Im Mittel *46,12* % Amylbromid.

1,203 g Substanz verbrauchten bei der Verseifung 0,4087 g KOH, wovon 0,2061 g für das Amylbromid und 0,2026 g für den Ester. Die Estermenge war folglich 0,470 g oder *39,04* %.

1,117 g Substanz verbrauchten 0,3783 g *KOH*, wovon 0,1913 g für das Amylbromid sowie 0,187 g für den Ester. Die Estermenge betrug also 0,434 g oder 38,87 %.

Im Mittel waren also *38*,95 % Ester vorhanden.

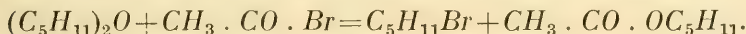
Das ganze Produkt enthielt demnach:

$C_5H_{11}Br$	22,138 g	oder	46,12 %
$C_2H_3O.OC_5H_{11}$	18,696 »	»	38,95 »
$(C_5H_{11})_2O$	7,166 »	»	14,93 »

Schliesst man den zurückgebliebenen Amyläther aus und bezieht die beiden anderen Zahlen auf dem zersetzten Amyläther, so erhält man Zahlen, die mit den aus der Zersetzungsgleichung (s. u.) berechneten gut übereinstimmen:

Gefunden für Amylbromid	54,44 %;	berechnet	53,71 %.
» » Amylacetat	45,56 » ;	»	46,29 »

Folglich verläuft die Reaktion, wenngleich nicht quantitativ, nach der im voraus angenommenen Gleichung:

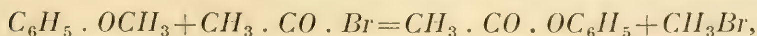


$$(C_5H_{11})_2O + CH_3 . CO . Br = C_5H_{11}Br + CH_3 . CO . OC_5H_{11}.$$

4. Einwirkung von Acetylbromid auf Anisol, $C_6H_5 . OCH_3$.

Wie eingangs erwähnt, konnte die Reaktion in diesem Falle, den Gleichungen II. und III. (S. 2) analog, entweder unter Bildung von Methylbromid und Phenylacetat, oder von Phenylbromid und Methylacetat verlaufen.

a) *Nachweis von Methylbromid.* 5 g Anisol und 6 g Acetylbromid wurden im Einschlussrohr 24 Stunden lang auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr auf —12° stark abgekühlt, geöffnet und die reichlich abgehenden Gase nach dem Passieren von zwei Waschflaschen mit Wasser in eine mit Eis-Kochsalz abgekühlte alkoholische Silbernitratlösung eingeleitet. Der dabei auftretende Niederschlag von Silberbromid wog 2,241 g, welche Menge 1,132 g Methylbromid entspricht. Das erwartete Methylbromid war also in der Tat entstanden, und zwar nach der Gleichung

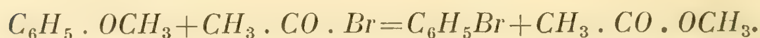


$$C_6H_5 . OCH_3 + CH_3 . CO . Br = CH_3 . CO . OC_6H_5 + CH_3Br,$$

obwohl die ganze Menge, die der Theorie nach etwa 4,65 g betragen hätte, unter den obwaltenden Umständen nicht nachgewiesen wurden konnte.

b) *Die übrigen Reaktionsprodukte.* Zum Nachweis derselben wurden 15 g Anisol und 18 g Acetylbromid (die theoretische Menge + 0,9 g) im Einschlussrohr 24 Stunden lang auf 125° erhitzt, das Produkt mit verd. Sodalösung behandelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Destillieren stieg die Temperatur sogleich auf etwa 150°, wobei unverändertes Anisol (Siedep. 152°) überging. Nachher erhöhte sie sich allmählich bis auf 195°, und 16 g destillierten über. Im Kolben blieben 5 g als verharzte Masse zurück. Im Destillat war der Geruch an Phenol bemerkbar, das jedoch wegen seiner geringen Menge nicht nachweisbar war.

Bei einer Halogenbestimmung gaben 0,298 g des Destillats 0,0145 g *AgBr* oder 2,07 % *Br*. Dieser Bromgehalt kann nicht vom Methylbromid, sondern dürfte vom Brombenzol herrühren, das in der zweitem möglichen Aufspaltungsreaktion, und somit in einer Menge von nur 4,06 %, entstanden sein müsste:



$$C_6H_5 . OCH_3 + CH_3 . CO . Br = C_6H_5Br + CH_3 . CO . OCH_3.$$

Dass dieser Gehalt so klein ist, deutet darauf hin, dass die Reaktion nur in untergeordneter Menge verläuft.

Um den Estergehalt festzustellen, wurden 0,846 g des destillierten Rohproduktes mit Kali verseift, wobei 0,2497 g *KOH* verbraucht wurden. Da kein Methylacetat (Siedep. 57,5°), das übrigens lediglich in sehr kleiner Menge entstanden war, in der hochsiedenden Substanz vorhanden, und Brombenzol nicht verseifbar ist, so fällt der ganze Betrag des Alkalis auf das Phenylacetat (Siedep. 193° [1]), welches in einer Menge von 0,6064 g oder 71,68 % vorhanden war. Die Zusammensetzung des Produktes war folglich:

---

[1]) Diese Konstante wurde von uns bei einem aus Phenol und Acetylchlorid selbst dargestellten Präparat gefunden.

C_6H_5Br	0,65 g	oder	4,06 %
$C_6H_5 . O . C_2H_3O$	11,46 »	»	71,68 »
$C_6H_5 . OCH_3$ (bezw. Phenol), unverändertes,	3,89 »	»	24,26 »
	16,00 g		100,00 %

5. Einwirkung von Acetylbromid auf Phenetol, $C_6H_5 . OC_2H_5$.

Es wurden 15 g Phenetol und 16,1 g Acetylbromid 24 Stunden lang auf 125° erhitzt. Um etwa gebildetes Äthylbromid nachweisen zu können (vergl. S. 2 Gleichung II.) wurde das Produkt direkt destilliert. Es gingen über:

bei	36—60°	12,5 g
»	60—185°	5,5 »
»	185—195°	7,5 »

Der Rückstand betrug 5,5 g und war verharzt.

Die Fraktionen wurden mit Sodalösung behandelt, mit Wasser gewaschen sowie mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dieser Behandlung blieben zurück:

von	der	Fraktion	36—80°	11 g,
»	»	»	80—185°	4 »
»	»	»	185—195°	7 »
				22 g

Fraktion 36—60°. 0,119 g derselben gaben 0,212 g *AgBr*. Die Fraktion enthielt also 75,79 % *Br*. Beim Umrechnen dieser Menge auf Äthylbromid, dem in dieser Fraktion einzig vorhandenen Bromid, wurde dasselbe zu einer Menge von 92,82 % festgestellt.

Von der *Fraktion 60—185°* gaben 0,186 g 0,081 g *AgBr*, entsprechend 0,0334 g oder 17,98 % Brom. Der Gehalt an Brom müsste wenigstens grösstenteils vom Brombenzol (vergl. Gleichung III, S. 2) herrühren, dessen Siedepunkt bei 154—155° liegt; seine Menge würde also unter dieser Voraussetzung 1,41 g betragen.

Von derselben Fraktion wurden ferner 0,710 g Substanz von 0,1915 g Kali verseift, was 0,465 g Phenylacetat entsprechen würde. Auf der ganze Fraktion kämen dann 2,62 g desselben

Esters. Jedoch war hier hauptsächlich auf einen Gehalt an Essigester (Siedep. 76°) zu achten, weil das Phenylacetat erst bei 193° siedet. Nach der Analyse dieser sowie der folgenden Fraktion sind in Allem 3,74 g Brombenzol durch die Reaktion III. entstanden, bei der Äthylacetat als zweites Produkt erhalten wird. Dieser Brombenzolmenge entspricht 2,10 g vom letzteren Ester, der zum Verseifen 1,33 g Kali verbrauchen würde, während tatsächlich nur 1,08 g Kali von der ganzen Fraktion in Anspruch genommen wurde. Daraus ergiebt sich, dass in der betreffenden Fraktion ausser Äthylacetat etwas Phenylacetat vorhanden ist. Der Estergehalt der Fraktion besteht demnach tatsächlich aus 1,25 g Fenylacetat und 1,35 g Essigester.

Bei einer Halogenbestimmung der *letzten Fraktion 185—195°* gaben 0,298 g denselben 0,0115 g *AgBr*, woraus 0,0049 g aber 1,64 g Brom berechnet wurden. Dieser Bromgehalt kann bei der hohen Siedepunkt nur vom Brombenzol herrühren, von welchem demnach 2,33 g hier vorhanden sind.

Bei der Verseifung von 0,780 g derselben Fraktion wurden 0,2203 g Kali verbraucht, was 0,5351 g Phenylacetat, bezw. 4,80 g in der ganzen Fraktion, entspricht.

Nach dem obigen Bestimmungen hätten wie also, ausser harzartigen Stoffen und unbedeutenden Mengen Phenol, das sich durch den Geruch erkennbar machte, in dem Reaktionsprodukte folgende Bestandteile:

Äthylbromid	10,21 g	oder	47,82 %
Phenylacetat	6,05 »	»	28,34 »
Äthylacetat	1,35 »	»	6,32 »
Brombenzol	3,74 »	»	17,52 »
	21,35 g		100,00 %

Hieraus ergiebt sich, dass auch beim Phenetol die Aufspaltung durch Acetylbromid in zwei verschiedenen Richtungen erfolgt.

Die Fortsetzung dieser Arbeit, die schon begonnen worden ist, soll auch darauf gerichtet sein, festzustellen, wie sich die beiden Radikale des Säurebromids auf die beiden einwertigen Kohlenwasserstoffreste quantitativ verteilen. Ich hoffe, dass diese Untersuchung über die dynamischen Seite des Problems vermittels der oben angewandten analytischen Methode ausführbar sein wird.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 14.

Redogörelse för fortgången af de astrofotografiska arbetena å observatoriet i Helsingfors under tiden juni 1914 till maj 1915.

Af

Anders Donner.

(Meddeladt den 25 oktober 1915.)

Fotografiska upptagningar.

Till observerande af den *totala solförmörkelsen* den 21 augusti 1914 hade med af statsverket anslagna medel utrustats en expedition till Kumlinge i Åländska skärgården, under hvilken såsom hufvudinstrument kom till användning observatoriets astrograf, hvad som möjliggjordes af den då användas och den vanliga uppställningsplatsens nästan lika polhöjd. Beträffande expeditionen och dess af särdeles lämplig väderlek gynnade arbeten hafva deltagarena i densamma vid Vetenskaps-Societetens sammanträde den 16 november 1914 afgifvit en summarisk redogörelse, aftryckt i Societetens protokoll för sagda dag. Jag anför därför här endast, att professor Sundman under totaliteten lyckades taga 4 fotografier af koronan samt omedelbart efter den första kontakten 7 och före den sista kontakten lika många plåtar till bestämmande af noggranna tiden för de yttre kontakterna, att doktor Furuhjelm med en å astro-

grafen anbrakt spektrograf erhöll en fotografi, å hvilken såväl den gröna som åtskilliga andra koronalinjer framträda, att doktor Iversen såväl vid början som slutet af den totala förmörkelsen fotograferade blixtspektrum samt att doktor Witting mätte solstrålningens styrka i olika delar af spektrum, sådan denna ändrade sig under olika faser af förmörkelsen, och sedermera koronans ytljus. Själf kunde jag till följd af ämbetsgöromål såsom rektor vid universitetet icke begifva mig till Kumlinge, men fick tillfälle att från en ort sydväst om Rimito göra en teckning af koronan sådan den tedde sig för obeväpnadt öga och sålunda väsentligen uppnå hvad jag afsett med mitt deltagande i expeditionen.

Efter expeditionens slutförande har i anledning af kriget astrografen icke varit uppställd, hvarför några fotografiska upptagningar, andra än de vid solförmörkelsen gjorda, icke från detta år föreligga.

— —

Mätningar.

Mätningen af de rätvinkliga koordinaterna för stjärnorna å de fotografiska plåtarna begynte med oktober månad och har sedermera regelbundet fortgått, utförd af samma personal som under föregående år, nämligen fröknarna N. Helin, H. Stenbäck, A. Sohlström och R. Helin. Under året hafva 27 plåtar undergått mätning, innehållande sammanlagdt 11,873 stjärnor eller således i medeltal 440 stjärnor å hvarje plåt. Totala antalet hittills af oss mätta katalogplåtar stiger härigenom till 882, upptagande sammanlagdt 226,195 stjärnpositioner eller i genomsnitt 256 stjärnor för plåt. Af hela antalet till Helsingfors-zonen hörande plåtar, 1,008, återstå således att ännu mäta 126 stycken d. v. s. jämnt en åttondedel.

Beträffande de plåtar som ännu återstå att mäta hafva vi de sista åren följt regeln att i följd taga under behandling dem, hvilkas centra ligga på ett och samma gradtal i dekli-

nation. Samtliga plåtar med centrum vid 43, 42, och 41 grader hafva redan slutmätts. Under året har mätningen af plåtarna vid 40 grader slutförts och den af de återstående plåtarna vid 44 grader vidtagit.

De nu mätta 27 plåtarna har jag genomgått, jämförande dem med den för hvarje plåt upprättade kartan öfver stjärnornas lägen å plåten samt å denna numrerat de stjärnor som borde mätas samt uppskattat dessas storleksklasser.

Nya kartor hafva under arbetsåret till ett antal af 16 upprättats af fröknarna Sohlström och R. Helin.

Om sina arbeten med stereokomparatorn har doktor Furuhjelm meddelat följande:

Det tidigare påbegynta arbetet för bestämmandet af de större egenrörelserna inom Helsingfors' fotografiska zon har under året fortsatts, och hafva mätningarna för den del af zonen, som faller emellan 9^h och 12^h, slutförts. Detta mätningsarbete har omfattat 24 regioner med sammanlagdt 501 egenrörelseobjekt, hvartill komma 8 jämförelsestjärnor för hvarje plåt; in summa hafva således 893 objekt blifvit uppmätta. Hela den ifrågavarande delen af zonen — motsvarande band IV af observatoriets publikationer — innehåller 2,071 dylika egenrörelseobjekt, eller i medeltal 16,4 per plåt. Då omkring $3/4$ af de uppmätta stjärnorna förekomma å tvänne plåtar, blifva sålunda egenrörelser bestämda för omkring 1,300 stjärnor inom sagda band. Reduktionen af mätningarna är afsedd att utföras under innevarande arbetsår.

Med stereokomparatorn hafva under det gångna året 2 nya variabla stjärnor funnits. Instrumentet har dessutom blifvit användt för uppmätning af det koronaspektrogram, som fotograferades vid solförmörkelsen den 21 aug. 1914.

Beräkningar.

Mätningarna a plåten utföras i fyra lägen af densamma, nämligen i två om 180 grader skilda för hvardera koordinaten. Koordinatens belopp härledes därpå främst ur mätningarna i hvartdera läget för sig, så att jämförelsen mellan dessa värden ger kontroll på mätningarna. Samtidigt bildas vissa tal, som skola användas vid beräknandet af koordinatens värde på grund af båda mätningarna på en gång, en slutlig kalkyl som kontrollerar medeltalet mellan de två förra värdena. Tidpunkten, då den senare räkningen utföres, är jämförelsevis likgiltig från synpunkten af kontroll öfver mätningarna, enär denna sker genom den förra. Däremot är det härför af vikt att koordinatens härledande ur hvartdera läget för sig sker så snart som möjligt efter själfva mätningen, på det att eventuella misstag måtte kunna rättas genom ny mätning utförd af samma person som verkställt den första och den nya mätningen fullt må ansluta sig till de öfriga å plåten.

Beräkningen af mätningsresultaten ur hvarje plåtläge samt af de nyss nämnda talen har af fröknarna R. och N. Helin, Sohlström och Stenbäck under året utförts för 22 plåtar samt för x-koordinaten af ännu en plåt.

Samma damer hafva ock utskrifvit korrektionerna för delningsfelen hos det på plåten aftryckta nätet sådana dessa bestämts för det Gautierska på en försilfrad spegelglasplåt uppdragna originalnätet. Detta har skett för sammanlagdt 102 plåtar. Operationen utföres för kontrollens skull dubbelt.

Dessa likasom samtliga här nedan nämnda beräkningar hänföra sig till bandet I af observatoriets fotografiska publikation, hvars utgifvande sålunda förberedes, sedan banden II, III och IV tidigare utkommit, samt till plåtarna från ungefär $23^h\ 30^m$ till 24^h i rektascension, hvilka äro af nöden för att kunna förbättra värdena på konstanterna för en del af de till band I hörande plåtarna. Detta band omfattar nämligen samtliga plåtar hvilkas centra ligga mellan 0^h och 3^h i rektascension.

För alla dessa plåtar hade redan förut de slutliga värdena på de rätvinkliga koordinaterna härledts samt plåtkonstanterna beräknats sådana de framgå på grund af de i Bonn och Lund A. G. zoner förekommande stjärnpositionerna, uppreducerade till år 1900.0. De ur dessa värden på konstanterna följande reduktionsformlerna hafva af mig antecknats å räkneschemata och har därefter i en första approximation beräknats förbättrade värden på de rätvinkliga koordinaterna för hvarje stjärna. Genom sådana kalkyler utförda af fröknarna N. Helin och H. Stenbäck detta år för 13 plåtar har nämnda slag af beräkningar hvad angår band I slutförts.

Härefter har följt plåtarnas anslutning till hvarandra genom jämförelse mellan ett antal stjärnor gemensamma för två hvarandra till en fjärdedel täckande eller, för plåtarna vid zonens rand, två hvarandra med kanten öfvergripande plåtar. Positionernas differenser hafva sedan på sätt som i senaste årsredogörelse [1]) närmare utlades sammanfattats till dem hos två fiktiva stjärnor, lämpligt belägna på hvardera plåten. Sådana kalkyler hafva delvis med biträde af fröknarna N. Helin och H. Stenbäck utförts af souschefen doktor Furuhjelm samt assistenterna doktor Iversen och herr Franck för sammanlagdt 187 plåtpar. Denna del af arbetet slutfördes omkring den 20 november 1914 för band I.

De framgående differenserna, hvilka med halfva sitt belopp tilldelas hvardera af de två jämförda plåtarna, ge för hvarje fiktiv stjärna å plåten två villkorsekvationer till förbättrande af plåtens konstanter. Då hvarje plåt direkt anslutes till 4 andra, uppstå på detta sätt för hvarje plåt 16 villkorsekvationer, 8 ur x och 8 ur y till förbättrande af plåtens konstanter. Dessa ekvationer har jag uppställt för samtliga plåtar tillhörande band I och för dem af de närmast dessa liggande som behöfvas för att drifva tillnärmelsen till den tredje approximationen.

Lösningen af dessa villkorsekvationer har utförts af her-

[1]) Öfversigt af F. Vet. Soc. Förh. Bd. LVII Afd. A N:o 13 sidd. 10—11.

rar Furuhjelm, Iversen och Franck, hvilka sedermera äfven beräknat de korrektioner till de fiktiva stjärnornas koordinater som föranledas af dessa förbättringar till konstanterna. Det för samma fiktiva stjärna »återstående felet» jämföres därpå å de två plåtarna, differensen fördelas åter till hälften på hvardera och betraktas som nytt värde på den konstanta termen i motsvarande bland de förut nämnda villkorsekvationerna, hvilkas koefficienter bibehållas. Sedan alla dessa bildats, sker upplösningen i andra approximationen o. s. v. För det nu under behandling varande bandet slutfördes alla beräkningar af detta slag af de nämnda tre herrarna omkring den 10 januari 1915.

Resultaten sammanfattades sedermera af mig och sammanställdes jämte alla de andra data som i de hittills publicerade tomerna plägat ingå främst efter plåtens nummer och före de kolumner, hvilka innehålla hvad som hänför sig till de särskilda å plåten befintliga stjärnorna, således uppgifter om förhållandena vid fotograferingen, mätningen, uppskattningen af storleksklasserna samt korrektionerna för refraktion, aberration, plåtens konstanter sådana de framgå ur enbart komparationsstjärnornas positioner samt slutligen ur plåtarnas anslutning till hvarandra. Dessa »rubrikhufvuden» har jag sammanställt för 50 af de till band I hörande plåtarna samt dessutom, så vidt data förelegat, för 18 andra. I detta sammanhang vill jag nämna, att jag för de plåtar, för hvilka dylik sammanställning ännu icke varit möjlig, ur observationsjournalen antecknat samtliga data, tiderna förbättrade för urets stånd och barometerafläsningen beriktigad, allt detta i syfte att dessa för plåtarnas reduktion nödvändiga data måtte varda bevarade äfven om genom någon olyckshändelse journalerna skulle gå förlorade. Äfven särskilda andra säkerhetsåtgärder hafva i anledning af kriget vidtagits.

Samtidigt med utskrifvandet af rubrikhufvudena hafva formlerna såväl för härledandet af värdena på de slutligt förbättrade rätvinkliga koordinaterna X och Y som för korrigerande af koordinaternas med ledning af de första konstantvärdena funna värden af mig antecknats på räkne-

blanketter och hafva dessa därpå användts för hithörande kalkyler, som för 39 plåtar utförts af de förut nämnda vid räknearbetena biträdande damerna.

Sedan de två värden på X och Y för hvarje stjärnposition, som sålunda erhållits, jämförts med hvarandra och vid afvikelser det riktiga värdet fastställts, hafva herrar Franck och Iversen för tillsammans 20 plåtar beräknat de slutliga värdena för stjärnornas sfäriska koordinater.

Bearbetningen af stjärnornas inom band I storleksklasser har påbegynts af doktor Furuhjelm och till väsentlig del redan utförts, i det att han för 46 plåtar reducerat storleksklasserna till hvad de vore i plåtens midt samt för 111 plåtpar jämfört de så funna värdena å de två plåtarna.

I slutet af år 1914 hade vi tillfredsställelsen kunna afsluta tryckningen af det tredje — till nummerföljden det andra — bandet af vår publikation, som utkom under titeln:

Catalogue Photographique du Ciel. Zone de Helsingfors. Entre + 39° et + 47°. Publiée par Anders Donner et Ragnar Furuhjelm. Première Série. Coordonnées rectilignes et équatoriales. Tome II. Clichés de 3^h à 6^h.

Bandet omfattar 776 + 3 sidor stor kvart och är sålunda nästan lika starkt som banden III och IV sammanlagda, beroende på den större stjärnrikedomen inom den däri återgifna himmelstrakten. Antalet däri ingående stjärnpositioner är 36,065, medan det i band III var 22,024 och i band IV 12,485. Då det af band I omfattade området är ännu stjärnrikare, blir det med all sannolikhet nödvändigt att fördela detta band på två häften.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 15.

Till klargörandet af några termiska problem beträffande de lägsta luftlagren.

Af

Osc. V. Johansson.

Inledning.

Vid flere tidigare undersökningar har jag kommit att beröra några meteorologiska, främst termiska frågor, som ej ännu blifvit fullständigt klargjorda. Likaså har jag genom dylika egna eller andras arbeten eller annan meteorologisk verksamhet ledts till vissa frågeställningar eller hypoteser, som delvis antydts i åsyftade publikationer. Jag vill här söka kort karaktärisera dessa frågor och de omständigheter, som gifvit anledning till desamma.

I min undersökning af temperaturbestämningarna i Helsingfors [1]) angåfvos en del fakta, som tydde på att staden i vissa afseenden påverkade temperaturens dagliga period. Förefinnes en dylik inverkan, måste man ju tänka sig att också medeltalen kunna vara häraf influerade. För undersökning häraf erfordras särskilda jämförelsestationer i stadens närhet. Då under senare tid några sådana varit

---

[1]) Meteorologisches Jahrbuch für Finland, 1901. Wissenschaftliche Beilage. Helsingfors 1906. s. 21 o. 79.

i verksamhet å Gråhara fyr, i Fredriksberg (Ilmala) och Dickursby (Ånäs) ställer man sig frågan, om stadsinflytandet genom dessa kunde klargöras.

I samband med dessa jämförelser, som ju delvis äfven måste beröra frågan om den termiska differensen mellan vatten och land, kommer man in på några andra oklara frågor om denna differens. Vid uppgörandet af isotermkartorna för Finland påvisades bl. a. första gången de abnormt stora temperaturgradienterna vid Ladoga, troligen större än några andra, som man känner för sjöar eller innanhaf. Mest öfverraskande var därvid likväl den starka kontinentalverkan, som ön Valamo gaf tillkänna och hvilket kort då antyddes. På någon förklaring af företeelsen var där ej lämpligt att ingå.

Det var emellertid främst genom mina studier om nedåtriktade luftströmmars uppträdande och verkningar, som nya problem och frågeställningar uppträdde.

För dessa nedåtriktade komponenter måste, på grund af minskad friktion, landvindar vid kusterna vara egnade, hvilket äfven synts framgå genom vissa observationer, bl. a. af höga vintertemperaturer, extremt låg fuktighet o. s. v.[1]) Liksom i den allmänna vertikala cirkulationen mellan en anticyklon och cyklon ett randområde af barometermaximet syntes förefinnas, där främst indirekta verkningar i form af förstärkta strålningsföreteelser gåfvo sig till känna, medan först något närmare minimet de direkta fönartade företeelserna kunde uppträda [2]), så kunde man äfven tänka sig att å fastlandet ett stycke från kusten starkare strålningsfenomen, d. v. s. kännetecken för en ökad kontinentalitet skola göra sig gällande. Särskildt genom land- och sjövindfenomenets utveckling vid kusterna uppträda ju vertikala rörelsekomponenter, så att luften närmare jordytan i större mån än annars kommer att få sitt ursprung från något högre lager. Sålunda kunna både direkta och indirekta verkningar af sjunkande luftrörelse antagas uppkomma vid dessa land-

---

[1]) Jfr. Acta Soc. Sc. Fenn. T. XLIV N:o 1, Öfversigt af Finska Vet.-Soc:s förh. Bd LV. Afd. A. N:o 17 och Terra 1914.

[2]) Jfr. schemat i Fig. 11 å sid. 86 i Actaafhandlingen.

och sjövindar. På detta sätt hade bl. a. Grenander förklarat att sjövinden på Sveriges E-kust var relativt torr [1]). Jag har äfven visat att den ofta i Helsingfors kan vara utmärkt genom extremt hög värme samt då äfven genom torr och klar luft, liksom de ännu mera typiska fönartade vindarna från NW. Man frågar sig äfven om ej likaså indirekta verkningar af dessa vertikala rörelser uppkomma i kusttrakter. Såväl i samband härmed, som i fråga om de sekundära högtrycksbildningar, som både enligt Jurwas [2]) och mina undersökningar befunnits vara karaktäristiska för låga temperaturers och bl. a. sommarfrosternas uppträdande, har jag ställt mig frågan, huruvida ej nattfrosternas relativt stora frekvens å vissa näs, såsom det Karelska näset, i SW-Finland, Upsala län o. s. v. härigenom kunde få en förklaring.

I dessa och flere andra både klimatologiska och rent meteorologiska frågor, hvilka till en del angifvits i mina tidigare arbeten, torde de vertikala luftströmmarna med tiden böra få ett större beaktande än hittills. Då jag emellertid sökt tillämpa dessa principer på alla dylika oklara problem, som tidigare mött en, kvarstå dock en hel del, där ej heller denna dynamiska värmefaktor synes gifva någon tillfredsställande förklaring. Bl. a. finnes en grupp sådana, som mer eller mindre synas tyda på atmosfärens direkta uppvärmning genom solstrålningen. I allmänhet gifva ju de meteorologiska observationerna resultat, som äro tydliga uttryck för att atmosfärens värmeförhållanden närmast regleras af jordytan. Endast de högre partierna inom den s. k. stratosphären synas vara oberoende af jordytan, i det de termiska förhållandena därstädes enbart bestämmas af strålningsföreteelser. Emellertid finnas också närmare jordytan värmeföreteelser som åtminstone skenbart tyda på verkan af direkt solstrålning. Att denna verkan af absorptionen i atmosfären i allmänhet är liten, visar bl. a. den ringa dagliga amplituden hos luften öfver oceanerna och i högre luftlager.

---

[1]) Über das Erscheinen der Seebrise an der schwedischen Ostküste. Upsala 1912. s. 66.

[2]) Fennia B. 32, N:o 10. Helsingfors 1911—1912.

King har funnit att temperaturhöjningen på detta sätt är circa 0.1 per timme, alltså relativt ringa. Nu finner man emellertid bl. a. följande. På våren, medan marken ännu allmänt är snöbetäckt, kan temperaturen ofta stiga betydligt öfver nollpunkten, någon gång bortåt 10°. Detta eger rum äfven i dylika fall, då ej någon advektion från snöfria varmare trakter och ej heller tydligare tecken på sjunkande luftströmmar förefinnas. Jag har å annat ställe kort berört denna fråga och framställt den hypotesen, att skogen och andra bara föremål förmedla uppvärmningen genom insolationen, ehuru det ser ut, som om direkt absorption skulle ega rum [1]). Andra företeelser, som likaså i första hand synas tyda på direkt insolationsverkan, gälla uppvärmningsförhållandena vid soluppgången. Man finner nämligen att lufttemperaturen stiger också i något högre lager, redan innan jordytan blifvit varmare än luften eller medan en inversion ännu eger rum. Man har förklarat detta vara en följd af direkt eller reflekterad solstrålning. Emellertid kan man synes det mig klargöra dylika företeelser genom förändringar i strålningen mellan jordytan och himmeln, utan att solstrålning direkt behöfver vara verksam. Man har troligen här företeelser analoga med dem vid temperaturstegring vid mulnande natthimmel eller med den s. k. »värmeskymningen» före soluppgången, som jag tidigare påvisat för flere orter i N-Europa. — Föreliggande smärre studier äro ämnade att lemna bidrag till klargörande af ofvan antydda värmeproblem, främst de tvenne viktigaste: temperaturdifferenserna vid kusterna samt temperaturstegringen vid soluppgången. Då den närmaste anledningen till dessa studier varit några intressanta resultat i båda dessa frågor från Ånäs agrikulturekonomiska försöksanstalt i Dickursby, 15 km NNE-om Helsingfors, skall jag äfven använda desamma såsom utgångspunkt för betraktelserna.

---

[1]) Geografiska föreningens tidskrift »Terra», 1916.

»Stadstemperaturen» i Helsingfors, Petrograd, Stockholm, Göteborg och Kristiania.

I en publikation från Ånäs försöksanstalt har¹) man uttalat den förmodan, att den för Ånäs erhållna, i jämförelse med Helsingfors mycket låga medeltemperaturen vore ett uttryck för att man för Helsingfors hade att göra med s. k. stadstemperatur. I medeltal för 3½ år, juni 1909—1912 har man funnit att temperaturen å Ånäs (Å) afviker från den å meteorologiska centralanstalten i Helsingfors (H) med följande belopp i 0.1° C.:

I 0.1° C	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
Å—H	—9	—6	—7	—8	—7	—7	—13	—14	—10²)	—11	—10	—8	—9

Att Helsingfors är varmare är nog naturligt, då det ligger vid hafvet och något sydligare än Ånäs. Den stora skillnaden 0.9° förefaller dock genast svårförklarlig. Man skulle vänta sig att åtminstone på vår och försommar Ånäs skulle visa sig varmare än Helsingfors. Såsom kändt hafva emellertid Helsingfors-observationerna betydande fel. I min undersökning häröfver (l. c. s. 103) har jag funnit att i årsmedeltal ett fel om c. 0.35°, i juni c. 0.9° förekommer. Söker man felen pa samma sätt för hvarje månad, finner man följande värden och häraf erhållna korrigerade differenser Ånäs—Helsingfors:

I 0.1°	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
H:fors korr	1	1	2	3	8	9	8	4	2	1	1	0	3
Å—H, korr.	—8	—5	—5	—5	1	2	—5	—10	—8	—10	—9	—8	—6

¹) Berättelse öfver verksamheten vid afdelningen för agrikulturfysik och frostundersökningar året 1912.

²) Här har —0.9 rättats till —1.0, emedan medeltalet för sept. 1912 i Helsingfors varit upptaget till 6.2 i st. f. 6.9.

Dessa värden äro redan betydligt mera acceptabla, i det att hafvets afkylande verkan under försommaren svagt framträder.

Att märka är vidare, att medeltalen för Ånäs erhållits ur 3 afläsningar 6 a, 2 och 10 p, hvilkas medeltal korrigerats enligt Helsingfors' observationer till sanna dygnsmedeltal. För att utröna, om dessa korrektioner å en inlandsort möjligen afvika från de för Helsingfors, har jag beräknat desamma enligt ettåriga registreringar i Hvittis, Lauttakylä. Utjämnade och jämförda med Helsingforsvärdena blifva dessa:

I 0.1°	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.
H:fors	—1	—1	2	2	1	0	1	2	3	0	0	—1
L:kylä	—1	0	0	1	2	2	2	2	1	0	—1	—1
Diff.	0	1	—2	—1	1	2	1	0	—2	0	—1	0

Vill man alltså använda de i Lauttakylä erhållna korrektionerna för Ånäs, böra medeltalen för denna ort korrigeras med sistanförda sma differenser Lauttakylä—Helsingfors, hvarigenom erhålles:

	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
Å—H	—8	—4	—7	—6	2	4	—4	—10	—10	—10	—10	—8	—6

För att söka utreda frågan, om dessa differenser enbart uttrycka skillnaden mellan land och haf eller eventuellt innehålla andra faktorer, skola vi främst jämföra Helsingfors med Gråhara fyr.

		Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
H:fors—Gråhara 1908—1911	8 a	—4	—2	4	10	23	20	13	5	0	—7	—11	—4	4
	2 p	—2	—2	5	15	22	20	17	11	5	0	—6	—4	7
	9 p	—6	—3	8	11	16	12	5	0	—3	—8	—12	—5	1

Dessa okorrigerade tal äro synbarligen delvis påverkade af felen i Helsingfors-bestämningarna. Korrigera vi dessa på analogt sätt som tidigare, fås:

		Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
H:fors—Gråhara	8 a	—5	—4	0	3	10	5	1	—2	—3	—9	—12	—5	—2
	2 p	—2	—1	3	12	11	8	6	8	5	1	—6	—4	3
	9 p	—7	—5	6	8	12	6	0	—3	—5	—10	—13	—6	—2
(8 a + 2 p + 2×9 p) : 4		—5	—4	4	7	11	6	2	0	—2	—7	—11	—5	—1

Dessa tal visa en utpräglad, af den olika kontinentaliteten motiverad årlig gång. I maj är fyren 1.1° kallare, i november 1.1° varmare än staden. Den relativa förändringen mellan dessa månader är alltså 2.2°, medan motsvarande kvantitet vid jämförelse mellan staden och Ånäs är 1.2°. Antager man samma kvantitet såsom ett relativt mått på kontinentaliteten, skulle alltså Helsingfors klimat betydligt mera likna det kontinentala klimatet å Ånäs än det maritima vid Gråhara fyr. En allmän regel är emellertid vidare den, att kontinenten å våra breddgrader är i årsmedeltal kallare än hafvet. Mellan staden och fyren kan man emellertid ej finna någon tydlig dylik differens, väl åter mellan Ånäs och staden. Då i allmänhet de största olikheterna uppkomma invid själfva kusten, kunde häraf dragas den slutsatsen att temperaturen i Helsingfors ännu torde vara något för hög. Detta desto mera, som de här använda värdena för Gråhara äro erhållna enligt observationer i plåtbur vid N-fönster och sålunda sannolikt äro något för höga.

Vi hafva vidare såsom kriterium på Helsingforsobservationerna att tillgå iakttagelser å Ilmala observatorium i Fredriksberg. I medeltal för 5 år finner man differensen mellan Ilmala (I) och staden vara:

	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
I—H	—5	—4	—2	—2	—3	—5	—6	—5	—4	—4	—7	—5	—4
» korr.	—4	—3	0	1	5	4	2	—1	—2	—3	—6	—5	—1

Sedan korrektionerna för Helsingforsobservationerna anbringats, visa talen åter den vanliga årliga gången, landet i maj 0.5° varmare än hafvet, under november tvärtom åter 0.6° kallare. I årsmedeltal är Ilmala 0.1° kallare än staden, men kunde denna ringa differens redan förklaras genom att Ilmala observatorium ligger å ett berg, c. 50 m öfver hafvets nivå. Sålunda framstode staden ej genom denna jämförelse för varm, utan hellre då för kylig. Äfven om man anbringade de smärre korrektioner, som man funnit för en engelsk hydda, t. ex. i Pawlowsk[1]), blefve Ilmala i årsmedeltal endast 0.2° kyligare än staden:

	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
I korr.—H korr. . .	—4	—4	—1	0	5	2	—1	—2	—1	—2	—5	—5	—2

Någon »stadstemperatur» kan sålunda ej tydligt konstateras.

Jämföra vi slutligen också Ilmala med Ånäs få vi utan korrektioner enl. Å—H och H—I å sidd. 5 o. 7 följande differenser:

	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
Å—I	—4	—2	—5	—6	—4	—2	—7	—9	—6	—7	—3	—3	—5

Några korrektioner borde ej här behöfva ifrågakomma, då å båda orterna användts en engelsk hydda. Den låga temperaturen å Ånäs kvarstår här delvis oförklarad. Egendomligt är att vårsommaren maj—juni ej är varmare å Ånäs än å Ilmala, att medeldifferensen för maj—juli blir densamma som för vintern, december—februari, och att augusti visar den största skillnaden 0.9°.

[1]) Meteor. Jahrbuch 1901. Beilage s. 64.

Ofvan hade bl. a. framgått att någon tydlig s. k. stadstemperatur ej kan påvisas i Helsingfors ur förefintliga jämförelseobservationer. Detta under förutsättning, att man ej i begreppet stadstemperatur inbegriper de fel, som härröra af den olämpliga termometeruppställning, som en ringa ventilerad stadsgård erbjuder. I alla fall kan det erbjuda intresse att se, hvilka verkningar af stadens inflytande man eventuellt kan påvisa i andra större städer i Nordeuropa.

För jämförelse af de å fysikaliska observatoriet i Petrograd anställda observationerna har man att tillgå samtidiga dylika för forstinstitutet circa 9 km åt NE och Petrograds porslinsfabrik 12 km i ESE. Medeltalen hafva beräknats ur de i de ryska annalerna för åren 1905—1909 anförda medeltalen: (7 a + 1 p + 9 p): 3. Jämte dessa differenser anföras ytterligare de mellan samma observatorium å ena sidan, Kronstadt och Pawlowsk å andra sidan af Bergstraesser[1]) erhållna differenserna.

Petrograds temperaturafvikelser i 0.1°

Jämförd med	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
Forstinstitutet . . .	6	5	5	3	1	5	8	10	9	6	6	4	6
Porslinsfabriken . .	7	10	4	1	0	2	4	5	6	6	7	5	4
Pawlowsk	5	6	6	4	—1	4	6	13	15	10	7	6	7
Kronstadt	—2	—1	1	4	6	3	1	—3	—4	—4	—5	—4	—1

Differenserna angifva tydligen till stor del stadens inflytande. Jämförelsen med Kronstadt visar dock också inflytandet af Finska viken. Emellertid framgå, att särskildt Pawlowsk, i mindre grad äfven porslinsfabriken och forstinstitutet visa en större kontinentalitet än observatoriet. Detta ligger ju också vid stadens W-rand nära Nevans utlopp i Finska viken. Af allt att döma synes stadens inflytande på observatoriets temperaturbestämningar i medeltal uppgå till 0.2 à 0.4°.

[1]) Repert. für Meteorologie XIV Kl. Mitteil. I. St. Petersburg 1891.

För att bedöma förhållandena i Stockholm och Göteborg hafva vi att tillgå färdigt reducerade medeltal af Hamberg[1]) hvarvid för den förra orten såsom jämförelsestationer tagas Skansen och Experimentalfältet, för den senare åter Jönsered och Vinga fyr.

Stockholms temperaturafvikelser i 0.1°

Från	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
Skansen	6	5	3	1	1	1	3	3	4	4	3	4	3
Experimentalfältet	5	4	3	2	2	3	3	3	3	4	3	4	3

Göteborgs temperaturafvikelser i 0.1°

Från	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
Jönsered	12	8	6	5	4	5	4	5	7	10	11	14	8
Vinga fyr	—2	—4	5	6	9	6	2	—3	—7	—8	—5	—4	0

Afvikelserna från komparationsstationerna vid Stockholm äro synbarligen uttryck för stadens inflytande och olikheter i strålningsfel å termometrarna. Däremot visa Jönsered och Vinga fyr nära Göteborg äfven det mindre eller större inflytandet af det närbelägna hafvet. Af allt att döma gör sig dock också här ett stadsinflytande af samma storleksordning som i Stockholm gällande.

För det meteorologiska institutets i Kristiania äldsta observationer 1866—1877 har Mohn påvisat stadens inflytande särskildt genom de kringliggande husens värmestrålning[2]). Genom jämförelse mellan senare observationer 1877—1890 i en Wilds hydda i astronomiska observatoriets park samt de enligt 4 fönstertermometrar, aflästa på skuggsidan af observatoriet, fann han, att de sistnämnda gåfvo i allmänhet för låga värden, såsom följande tal närmare angifva:

[1]) Bihang till Meteor. iakttagelser i Sverige, Vol. 49, 1907. Upsala 1908.
[2]) Vidensk. Selsk. Forh. 1874, s. 32.

Kristiania, meteor. institutet — observatorium 1877—1890
0.1°

Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
0	0	2	4	6	7	5	6	3	3	2	0	3

De för Kristiania af Mohn härledda normaltalen[1]) reducerade till institutets Wildska hydda jämte jämförbara medeltal för det 15′ sydligare och 67 m högre belägna Aas äro:

	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
Kristiania .	−4.4	−4.5	−1.4	4.4	10.5	15.5	17.0	15.9	11.5	5.5	0.1	−3.6	5.5
Aas	−4.7	−5.0	−2.4	3.2	9.2	14.0	15.6	14.7	10.5	4.8	−0.3	−4.0	4.6
Diff. i 0.1° .	3	5	10	12	13	15	14	12	10	7	4	4	9
Korr. diff. .	3	5	8	8	7	8	9	6	7	4	2	4	6

Det framgår häraf, att Kristiania visar en betydligt högre temperatur än Aas. Emedan de ofvan anförda differenserna mellan institutet och observatoriet i hufvudsak öfverensstämma med de fel man å öfriga orter funnit vidlåda bestämningarna i en Wilds hydda, vore jag benägen att anse observatoriets värden för de riktigare, i hvilket fall man komme till de i tabellen angifna korrigerade differenserna mellan staden och Aas. Iakttager man höjdolikhetens verkan blir den återstående skillnaden synbarligen stadens inflytande och ungefär af samma storleksordning som i öfriga ofvan betraktade fall. Mohn har nämligen å annat ställe[2]) angifvit höjdgradienten i trakten af Kristiania, erhållen genom jämförelse med Holmesæteren och enligt denna finner man följande höjdkorrektioner för 67 m samt korrigerade differenser mellan staden och Aas:

---

[1]) Videnskabsselskabets Skrifter I Math.-nat. Kl. 1895 N:o 10.
[2]) Videnskabsselskabets Skrifter I Math.-nat. Kl. 1896 N:o 1.

	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
Höjdkorr.	0	—1	3	5	6	6	6	5	4	2	2	0	3
K.—Aas, korr. . . .	4	6	5	3	1	2	3	1	3	2	0	5	3

I dessa tal har man väl hufvudsakligen endast uttryck för stadens inflytande på temperaturen, om ock här ännu, liksom i tidigare sådana, störingar af annan art göra sig gällande.

Något större inflytande af storstäderna i Nordeuropa på resp. städers temperatur synes sålunda ej kunna konstateras och kan väl den höjning af värdena, som förefinnes, till stor del, såsom t. ex. i Helsingfors, återföras till olikheter i bestämningsmetoderna och ventilationsförhållandena.

Studier af temperaturförhållandena i trakten af Helsingfors under sommaren 1911.

Af ofvan utförda jämförelser framgick bl. a., att Ånäs N om Helsingfors utmärkte sig genom en oväntadt låg medeltemperatur, tydande på en stark kontinentalitet. För att närmare studera uppkomsten af denna låga temperatur samt andra eventuella yttringar af stark kontinentalitet därstädes, vore mera detaljerade observationer af nöden. Af intresse vore redan att erhålla medelvärden för de 3 terminobservationer kl. 6 a, 2 p och 10 p, som legat till grund för dygnsmedeltalen. Emellertid finnes dock i redan nämnda årsbok ett meddelande om nattfrostundersökningar [1]) därstädes, som bl. a. innehåller dagliga uppgifter om maximi- och minimitemperaturen under maj—september 1911 såväl i den ofvan använda hyddan (M. H., nedan betecknad M) som i en tornhydda (T. H, nedan = T, 23 ½ m öfver marken, 24 m öfver M) och i en tredje hydda genast invid ett kärr (N. H., nedan = N) och 500 m åt NNW från den först-

[1]) Rindell, A. och Karsten, H. Förberedande meddelanden angående undersökningar rörande nattfrostfenomenet. I. Luftens temperatur på olika höjd öfver jordytan. Tab. 15—19 s. 90—94.

nämnda. Jag har beräknat månadsmedeltal af dessa samt nedan sammanställt desamma med motsvarande medeltal för Helsingfors (H), Ilmala (I) och Gråhara (G). För jämförelse äro analoga tal ännu anförda för Nurmijärvi Röykkä (R), för Lojo (L) och Heinola (He). För Helsingfors har jag dessutom beräknat särskilda medeltal E, erhållna ur observationer af extremtermometrar i en engelsk hydda i Kaisaniemi park. Motsvarande tal för Ilmala äro äfven uträknade och anförda under Im.

Medelmaximum:

1911	G	H	E	I	Im	T	M	N	R	L	He
Maj	12.0	14.2	13.9	14.3	14.4	14.5	15.3	15.7	—	17.7	16.3
Juni . . .	15.9	16.7	16.4	16.4	16.6	16.1	17.5	17.7	17.3	19.5	18.7
Juli	18.7	19.2	19.6	19.0	19.2	18.8	19.8	21.0	19.3	21.8	20.8
Aug. . . .	21.0	20.6	21.5	20.8	21.0	20.5	22.0	23.7	21.9	23.4	22.3
Sept. . . .	13.2	13.5	14.5	13.6	13.8	13.4	14.2	15.8	—	14.8	13.5
Med. . . .	16.2	16.8	17.2	16 8	17.0	16.7	17.8	18.8	—	19.4	18.3

Medelminimum:

1911	G	H	E	I	Im	T	M	N	R	L	He
Maj	4.3	5.8	5.2	5.4	5.2	5.4	3.0	2.1	—	4.7	4.0
Juni . . .	8.3	8.7	7.9	7.8	7.7	7.7	5.2	4.2	9.0	7.8	7.4
Juli	11.1	11.7	10.9	10.8	10.4	10.6	8.2	7.3	11.5	10.8	10.4
Aug. . . .	14.1	12.9	12.0	11.8	11.6	11.7	8.5	7.5	13.2	11.6	11.1
Sept. . . .	8.5	8.3	7.6	7.7	7.6	7.9	6.2	5.7	—	7.1	7.6
Med. . . .	9.3	9.5	8.7	8.7	8.5	8.7	6.2	5.4	—	8.4	8.1

Aperiodisk amplitud:

1911	G	H	E	I	Im	T	M	N	R	L	He
Maj	7.7	8.4	8.7	8.9	9.2	9.1	12.3	13.6	—	13.0	12.3
Juni . . .	7.6	8.0	8.5	8.6	8.9	8.4	12.3	13.5	8.3	11.7	11.3
Juli	7.6	7.5	8.7	8.2	8.8	8.2	11.6	13.7	7.8	11.0	10.4
Aug. . . .	6.9	7.7	9.5	9.0	9.4	8.8	13.5	16.2	8.7	11.8	10.9
Sept. . . .	4.7	5.2	6.9	5.9	6.2	5.5	8.0	10.1	—	7.7	5.9
Med. . . .	6.9	7.4	8.5	8.1	8.5	8.0	11.5	13.4	—	11.0	10.2

Orterna äro här ordnade enligt deras afstånd från kusten och vi finna, att extremerna i allmänhet tillspetsas och amplituden tilltager med detta afstånd. Gråhara visar såsom sig bör det mest limiterade klimatet. Därnäst kommer Helsingfors, men gifva bestämningarna med termograf i den vanliga Wildska hyddan på anstaltens gårdsplan betydligt mera dämpade värden än de med extremtermometrar i den engelska hyddan i parken. Under försommaren maj och juni är dock maximet enligt H högre än enligt E, hvarför medeltalet för alla 5 månader för E—H blir endast 0.4°. Man skulle på grund af den starka uppvärmningen af H, motiverad af luftstagnation och strålningsfel öfverhufvud väntat sig högre värden än i den engelska hyddan. Att så ej är fallet under hög- och sensommar, beror väl på både den engelska hyddans och extremtermometrarnas större känslighet för tillfälliga temperaturväxlingar än den massivare Wildska hyddan med dess trögare termograf. Dels detta, dels remanent värme i den större gårdshyddan förklarar olikheten i minima.

Märklig är den stora öfverensstämmelsen mellan bergstationen Ilmala (I) och tornvärdena (T) för Ånäs. Såväl maxima, minima och amplitud äro genomgående nästan lika. Maxima öfverensstämma också med dem för H, minima med dem för E. Talen Im visa att man äfven för Ilmala får något mera extrema värden, om extremtermometrar i st. f. termograf användas.

De båda hyddorna å marken i Ånäs gifva däremot betydligt extremare värden, särskildt N vid kärret. Maxima äro enligt M 1°, enligt N 2° högre än de vanliga bestämningarna (H) i Helsingfors, eller de enligt I och T. Minima afvika ännu mera, för M 2.5 för N 3.3° lägre än för E, I och T. För N äro maxima högre än i Heinola och minima för båda hyddorna betydligt lägre än både i Lojo och Heinola, för N hela 3° lägre än i Lojo. En stark kontinentalitet med mycket låga nattminima utmärker alltså Ånäs. På 25 meters höjd har luften där emellertid ungefär samma temperatur som å berget i Fredriksberg och Helsingfors. Dagtemperaturen

aftager med 1° per 24 m, medan under natten på samma distans förefinnes en inversion om 2.5°.

Skillnaden mellan maximi- och minimitemperaturen eller den aperiodiska dagliga amplituden var i Helsingfors enligt E under betraktade sommar 8.5° och lika å Ilmala enligt extremtermometrar Im. Å Ånäs var den emellertid invid tornets fot 11.5°, alltså 35 % större, vid kärret åter 13.4° eller 58 % större. För samma tid visa ej ens de kontinentalaste delarna af landet större värden. Värtsilä, Hvittis (Lauttakylä) och egendomligt nog äfven kustorten Åbo gifva de största värdena, circa 11.5° eller samma amplitud som M, Ätsäri ger 11.0°, Karkku, Lestijärvi, Viborg och Pielisjärvi gifva nära 10.5°, Kajana och Sodankylä redan under 10°. Dessa nordliga orter hafva dock på sommaren en mindre daglig amplitud redan på grund af de korta nätterna. I hvarje fall kan man fastslå att den dagliga temperaturväxlingen å Ånäs är öfverraskande stor.

För att se, huru medeltemperaturen eventuellt beror af den olika storleken af maxima och minima, sammanställas här media af dessa extremer.

Medeltal af maxima och minima:

	G	H	E	I	Im	T	M	N	R	L	He
Maj	8.2	10.0	9.6	9.8	9.8	10.0	9.2	8.9	—	11.2	10.2
Juni . . .	12.1	12.7	12.2	12.1	12.2	11.9	11.4	11.0	13.2	13.6	13.0
Juli	14.9	15.4	15.2	14.9	14.8	14.7	14.0	14.2	15.4	16.3	15.6
Aug. . . .	17.6	16.8	16.8	16.3	16.3	16.1	15.2	15.6	17.6	17.5	16.7
Sept. . . .	10.8	10.9	11.0	10.6	10.7	10.6	10.2	10.8	—	11.0	10.6
Med. . . .	12.7	13.2	13.0	12.7	12.8	12.7	12.0	12.1	—	13.9	13.2

Den låga temperaturen på 2 m:s höjd å Ånäs är i ögonen fallande, 0.7° lägre än å Gråhara och de båda högre punkterna I och T, 1° lägre än i Helsingfors och Heinola, nära 2° lägre än i Lojo. Dessa medeltal kunde emellertid afvika något olika från de sanna dygnsmedeltalen och sålunda ej full-

ständigt angifva de lokala temperaturdifferenserna. Emellertid äro korrektionerna till sanna media för Helsingfors och Ilmala alldeles lika och ej heller väsentligt afvikande från de afvikelser, som för Ånäs erhållas mellan de ur observationerna kl. 6 a, 2 och 10 p härledda, enligt Helsingfors korrigerade medeltalen samt de ur extremobservationerna beräknade. Dessa resp. korrektioner äro nämligen för de betraktade 5 månaderna:

	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Med.
Helsingfors, H . . .	0.2	0.2	0.2	0.1	0.0	0.1
Ilmala, I	0.3	0.3	0.2	0.3	0.0	0.2
Ånäs, M	0.3	0.6	0.2	—0.2	—0.2	0.1

De erhållna medeltalen måste sålunda ganska väl kunna jämföras med hvarandra. Det är alltså äfven tydligt att den låga nattemperaturen förorsakar de låga medeltalen för Ånäs.

Den starka afkylningen under sommarnätterna och den öfverhufvud stora dagliga variationen tyda närmast på mycket gynnsamma strålningsförhållanden. Emellertid synes detta ej framgå af molnigheten. Den är angifven för de flesta dagar af nämnda 5 månader för förmiddag (a) och eftermiddag (p) å Ånäs. Beräknar man medeltal och jämför med medeltal för Ilmala af observationer kl. 7 a, 10 a, 12 md, representerande förmiddagen samt kl. 2, 5 och 7 p, representerande eftermiddagen, erhållas i %:

	Maj		Juni		Juli		Aug.		Sept.		Medeltal		
	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	a	p	med.
Ånäs . .	48	60	54	50	62	69	73	58	84	75	64	62	63
Ilmala .	45	47	56	60	55	56	56	54	82	84	59	60	60
Differens	3	13	—2	—10	7	13	17	4	2	—9	5	2	3

Talen ange alltså, att molnigheten å Ånäs i genomsnitt och i de flesta fall vore något större än å Ilmala, där åter större än i Helsingfors. Detta kan emellertid mycket väl bero på personliga uppskattningsdifferenser. Dessutom finnas ej några uppgifter för natten, då jämförelserna hade det största intresset.

Ett medel att ungefärligt bedöma utstrålningens styrka kunde man vänta sig få genom den på marken observerade minimitemperaturen. Under de dagar, då man iakttog en dylik såväl vid hyddan M som vid N, erhöllos följande afvikelser från minimet i resp. hyddor:

		Maj	Juni	Aug.	Sept.	Medeltal
Antal dagar		11	20	18	29	78
Jordyta minus luft	M	—1.7	—3.5	—3.0	—2.4	—2.6
	N	—1.7	—1.9	—1.8	—2.3	—1.9
	H	—2.2	—2.5	—2.0	—1.6	—2.1

Häraf skulle framgå, att utstrålningen vid den högre belägna hyddan M vore större än vid den lägre N invid kärret. Detta förefaller egendomligt, då afkylningen af N såsom ofvan framgått var större än af M. Denna motsägelse beror troligen åter på minimitermometrarnas olika placering. Den vid M var nämligen utsatt i gräset, den vid N åter på en kal dikesren. Såsom kändt är utstrålningen stor från en gräsyta, mindre från kal mark. Dessutom rann väl i det senare fallet den kallaste luften ned i diket, så att den mindre afvikelsen här vid N mellan marken och luften lätt kan förstås. Huruvida utstrålningen vid N vore större än vid M kan ej utredas, och troligt är, att den lägre nattemperaturen vid N främst berodde på kärrets ringa uppvärmning på dagen hindrad bl. a. genom riklig afdunstning samt på den lägre terrängen, som bildar reservoir för omgifningens kalla luft.

Den i tabellen enligt Helsingfors-observationerna erhållna differensen mellan jordyta och luft visar ganska stora värden. De blefve emellertid betydligt mindre (i medeltal 1.3°) om man reducerade till den engelska hyddan i parken.

Jag har slutligen sökt studera några enskilda dagar, nämligen de, då differensen mellan temperaturminima i Helsingfors (H) och å Ånäs (M) varit störst, H—M $\geq$ 7.0°. Under maj—augusti förekommo 18 dylika dagar. I allmänhet voro dessa dagar klara och lugna åtminstone å Ånäs. Det visade sig emellertid bl. a. att mycket ofta, åtminstone betydligt allmännare än annars, i dessa fall antecknats solrök å Ilmala. De flesta fall utmärkte sig också genom mycket torr luft, ofta de torraste dagarna eller nätterna under resp. månader [1]). Härvid hade man i många fall äfven karaktäristiska vindförhållanden, vindförstärkning på natten o. s. v. Väderlekstypen var m. a. o. sådan, som jag i andra arbeten funnit vara utmärkande för sjunkande luftströmmar. Jag vore af detta och andra skäl benägen att i olikheten mellan Helsingfors och Ånäs se bl. a. dessa nedåtriktade luftströmmars inflytande, likartadt med det jag närmare angifvit i fråga om ett enskildt fall, den 19 november 1909, då abnormt stora temperaturdifferenser om 20—30° mellan kusten och det närmaste inlandet uppkommo [2]). I detta ovanliga fall var det sjövindar, som voro sjunkande och vid kusten gåfvo sig direkt tillkänna genom dynamisk värme och torka, i det inre åter indirekt genom ökad strålning vid jordytan på grund af uttorkningen och däraf förorsakad stark transparens hos något högre lager. Allmännare, om ock ej så utpräglad, uppträda väl dock landvindarna med en dylik sjunkande komponent [3]) vid kusten. Det förefaller sålunda möjligt att en zon med starka dagliga värmevariationer och andra kontinentala egenskaper bildas just på det afstånd från kusten, där den ena vertikala grenen i land- och sjövindfenomenet förefinnes, d. v. s. vid den ungefärliga landgränsen af samma företeelse. Till denna fråga återkomma vi i följande kapitel.

---

[1]) Tyvärr finnas ej fuktighetsobservationer publicerade för Ånäs, ty hade dessa, särskildt de för tornet, ett stort teoretiskt intresse.

[2]) Über die Entstehung und Wirkungen absteigender Luftströme. Acta Soc. Sc. Fenn. XLIV 1 s. 33.

[3]) Jfr. bl. a. Om vindförhållandena i Fennoskandia. Terra, 1914.

De termiska gradienterna vid Östersjökusterna.

Genom studiet af temperaturförhållandena å Ånäs funno vi ofvan att en stark kontinentalitet därstädes gör sig gällande. Denna yttrade sig främst genom mycket låga nattminima, måttligt höga dagsmaxima och däraf resulterande låg medeltemperatur. Då man här har att göra med säkra observationer, då vidare lokaliteten ej visar någon synnerlig abnormitet utan i det väsentliga torde motsvara den vanliga typen för slättbygderna vid Finlands kuster, har jag föranledts att något allmännare studera kontinentalitetens förändring invid Östersjö- och Ladoga-kusterna. De synpunkter, som härvid varit bestämmande och de genom mina föregående arbeten gifna egentliga anledningarna till denna undersökning äro redan i inledningen omnämnda. Såsom den teoretiska utgångspunkten, den eventuella verkan af de vertikala rörelsekomponenterna på och nära kusterna, äfvensom det speciella exemplet i trakten af Helsingfors ger vid handen, är det främst i fråga om temperaturens dagliga period man kunde vänta tydligare resultat. Emellertid är ju den årliga perioden det mest använda kriteriet på kontinentaliteten, hvarför vi främst skola studera denna eller egentligen den årliga gången af de termiska differenserna mellan land och haf.

Först må några allmänna anmärkningar beträffande observationsmaterialet förutskickas. I allmänhet erbjuder Östersjöområdet större möjligheter att studera ett hafs inverkan på klimatet än några andra kuster, särskildt emedan flere tiotal fyrar såväl vid svenska, finska och ryska kusterna äro meteorologiska stationer. Visserligen är det här insamlade materialet delvis mycket ojämnt och bristfälligt, men kan dock i en del afseenden med kritik användas. Särskildt på svenska sidan finnes äfven en riklig tillgång på temperaturstationer på land, såväl invid själfva kusten, som på alla distanser inåt landet. Däremot har man ej tillräckligt dylika i de glesare finska och ryska stationsnäten. Särskildt saknas i Finland nästan totalt stationer på något

tiotal km från kusten och äfven kuststationerna äro relativt få eller mindre typiska. Observationsmaterial, som ej varit närmare bearbetadt, har ej i allmänhet här kunnat användas. Vidare har en del efter kritik visat sig otillförlitligt och slutligen har ett urval måst ega rum för att jämförbara stationspar eller stationsgrupper måtte erhållas. I främsta rummet hafva svenska observationer, sammanställda af Hamberg kommit till användning. För Finland har jag delvis betjenat mig af samma temperaturdata, som legat till grund för de i Atlas öfver Finland 1910 uppgjorda isotermerna äfvensom diverse andra, främst nyare observationsdata. För de ryska kusterna hafva endast några enskilda data blifvit begagnade. Alla temperaturmedia hafva reducerats till hafvets nivå enligt Wilds reduktionstabell, emedan denna redan användts af Hamberg.

Vi skola börja med att undersöka de termiska differenserna ute på hafvet. Endast några härför lämpliga fyrstationer finnas på Östersjön, nämligen Gottska Sandön, Svenska Högarne och Bogskär. Såsom jämförelsestationer hafva användts Landsorts och Utö fyrar närmare land samt på kusten Nyköping, Rindöbaden och ett medeltal af värdena för Hangö och Åbo. Man erhåller följande resp. differenser, för de svenska orterna enligt Hambergs arbete öfver medeltemperaturen[1]). För jämförelse meddelas dessutom några differenser för norska kustén[2]).

I 0.1° C	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
1. Svenska Hög.—Bogskär	2	1	1	3	—1	—2	3	3	3	—1	—1	—2*	1
2. Rindöbaden—Sv. Hög.	—23	—25*	—5	6	22	26	14	2	—7	—14	—20	—22	—3
3. Utö—Bogskär	—4	—10*	—9	—1	6	12	10	4	—1	—2	—3	—5	0
4. Åbo, Hangö—Utö . . .	—28*	—22	—10	6	21	19	7	—2	—8	—13	—19	—26	—7
5. Landsort—Gottska Sandön	—5*	—5*	0	—1	2	5	4	2	3	2	1	—1	0

[1]) Bihang till Meteor. iakttagelser i Sverige. Vol. 49, 1907. Upsala 1908.

[2]) Mohn, H. Videnskabsselskabets Skrifter I. Mathem.-naturv. Kl. 1895. N:o 10.

I 0.1° C	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
6. Nyköping—Landsort	—13	—8	—2	8	**20**	18	5	—5	—12	—16	—17	—19*	—3
7. Rost—Skomvaer	—3	—1	0	4	3	6	**9**	7	3	—5	—10*	—7	0
8. Vaero—Rost	—3	—3	—4	—4	0	2	**5**	5	0	—2	—2	—5*	0
9. Bodö—Vaerø	—20	—21	—12	—3	3	12	**13**	6	1	—10	—19	—24*	—6
10. Christiansund, Aalesund—Ona	—7	—7	—3	2	8	**14**	9	6	—2	—7	—9*	—9*	0
11. Bergen—Helliso	—13	—9	—3	6	14	**17**	12	6	—4	—9	—12	—15*	—1
12. Understen—Märket	0	—1	2	5	4	**9**	7	0	5	3	3	—3*	3
13. Öregrund—Understen	—16	—14	—4	3	18	27	15	—2	—12	—17	—29*	—16	—3

Den första raden visar mycket små differenser mellan Svenska Högarne och Bogskär, ehuru man kunde vänta sig, att den förra orten såsom belägen c. 40 km närmare det svenska fastlandet, borde hafva en något större kontinentalitet. För ytterligare jämförelse mellan en svensk och finsk fyr hafva upptagits differenser mellan Understen och Märket i Ålands haf, den förra ungefär lika nära den svenska kusten som Märkets afstånd från Åland. Den förra orten visar också en större kontinentalitet. Lätt att förstå, då ju Ålands inverkan också bör vara mindre. Men mot regeln är Understen i årsmedeltal 0.3° varmare än Märket, hvilket väl måste bero på observationsfel eller andra störingar.

Gå vi emellertid till de väsentligare omständigheterna i vår tabell, finna vi först hos extremerna vissa regler göra sig gällande. Maximet, d. v. s. den största relativa kylan hos hafvet, inträffar längre ute på Östersjön i juni (se 2, 3 och 5), något närmare land redan i maj. Ute på Nordhafvet vid Lofoten (se 7, 8, 9) visar sig detta maximum först i juli, närmare norska kusten i juni. Detta allt synes vara ett uttryck därför, att landet är den närmaste orsaken till uppvärmningen på vår och sommar, hvarför värmen fortskrider från land ut mot hafvet. Delvis finner man detsamma i afseende å den största afkylningen. Så t. ex. visa Bogskär och Svenska Högarne (se 2 och 3) den starkaste relativa värmen i februari, medan Utö (se 4) har detta maximum i januari.

Understen (se 14) redan i november. En dylik förskjutning om circa 1 ½ månad iakttages äfven mellan Gottska Sandön och Landsort. Något liknande ser man emellertid ej på Nordhafvet, där den största värmen såväl längre ut som närmare land ger sig till känna redan i november eller december. Orsakerna till dessa olikheter måste väl sökas i de hydrografiska förhållandena, den mäktiga N-Atlantströmmen å ena sidan och isar, som senare på vintern uppträda närmare Östersjöns kusttrakter och där förstora de termiska differenserna.

Självfva beloppet af de termiska differenserna äro självfallet till stor del beroende af den relativa afståndsdifferensen räknad från land. För att få en bättre öfverblick af öfriga faktorer har jag nedan reducerat desamma till en distans om 20 km, väl att märka ej med hänsyn till sträckan mellan orterna utan till afståndet från närmaste land.

N:o	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År	Amplit.
1	1	0	0	1	0	—1	1	1	1	0	0	—1	0	2
2	—10	—11*	—2	3	10	**12**	6	1	—3	—6	—9	—10	—1	23
3	—3	—7*	—6	—1	4	**8**	7	3	—1	—1	—2	—3	0	15
4	—9*	—7	—3	2	**7**	6	2	—1	—3	—4	—6	—9	—2	16
5	—1	—1	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	2
6	—13	—8	—2	8	**20**	18	5	—5	—12	—16	—17	—19*	—3	39
7—9	—5	—5	—3	—1	1	4	**5**	3	1	—3	—6	—7*	—1	12
9	—4	—4	—2	—1	1	2	**3**	1	0	—2	—4	—5*	—1	8
10	—9	—9	—4	3	11	**19**	12	8	—3	—9	—12*	—12*	0	31
11	—10	—7	—2	5	11	**13**	9	5	—3	—7	—9	—12*	—1	25
13	—16	—14	—4	3	18	**27**	15	—2	—12	—17	—29*	—16	—3	56
14	—6	—1	0	2	6	19	18	1	—4	—3	—6	—10	1	29

Jag har här äfven angett amplituden, eller skillnaden mellan den största positiva och negativa differensen, emedan denna synes vara det bästa uttrycket för skillnaden i kontinentalitet. Denna visar, att ute på Östersjön mellan fyrarna (se 1 och 5) ej förekommer någon nämnvärd skillnad i kon-

tinentalitet. Högst är gradienten 0.1° per 20 km. Likaså är amplituden mellan de yttersta Lofotenöarna och kusten ringa, circa 1° per 20 km, emedan här stora afstånd och sålunda främst små hafsgradienter inverkat. Att Vaerö (se 9) ger med Bodö mera parallela värden än Skomvaer (se 7—9), beror väl därpå, att den förra ön ligger nordligare och närmare de stora Lofotenöarna. Att mellan Bogskär och Utö (se 3) redan visar sig en betydande skillnad i kontinentalitet, lika stor som mellan Utö och kusten (se 4), synes bero på att Utö redan ligger vid gränsen af den vidsträckta skärgården med sina halft kontinentala egenskaper. Den i storlek härefter följande amplituden (eller man kunde kalla den kontinentalitetsgradienten) är den mellan Svenska Högarne och kusten (se 3). På grund af den större och af hafvet påverkade distansen är denna dock ännu betydligt mindre än de, som erhållas för Landsort (se 6) och Understen (se 13), som ligga närmare land. Gradienterna förstoras alltså tydligt mot land. Jämför man dessa sistnämnda med dem vid Ona och Hellisø fyrar (se 10 o. 11) på norska kusten, synes också framgå, att gradienterna vid Östersjön äro större än vid Atlanten. Detta kan bero på många omständigheter. För det första måste väl denna kontinentalitetsgradient sättas i relation till själfva kontinentalitetens storlek, d. v. s. närmast den årliga temperaturamplituden. Denna är ju vid Östersjöfyrarna circa 18°, medan den vid Ona och Helliso endast är circa 11° och ju större förändringarna äro, desto större måste äfven verkningarna af hafvets termiska tröghet, på hvilken vår kontinentalitetsgradient utgör ett mått, blifva. Dessutom verkar väl det lifligare luftutbytet vid Norges stormiga kuster, vidare möjligen också de hydrografiska förhållandena i samma riktning.

Den sista raden (14) i tabellen upptager slutligen också för Ladoga termiska gradienter för en yttre del af Ladoga mellan Heinäluoto fyr och Konevits å ena sidan och Hanhipaasi fyr å andra sidan. Amplituden är 2.9°, alltså ganska betydande, men att märka är att Heinäluoto ligger mycket nära större öar och Konevits är en sådan. Vi återkomma snart till dessa förhållanden å Ladoga.

Beträffande karaktären af Östersjöns inverkan framgår, att i årsmedeltal en svag värmande verkan eger rum. Nära kusten är verkan åter störst, ute på hafvet mindre. Vid Nordhafskusten synes denna verkan egendomligt nog vara betydligt mindre, knappt framträdande. Delvis kan väl detta resultat bero på ofullständigt material, delvis kanske dock på den redan nämnda starkare ventilationen vid de oceaniska kusterna. Under 4 à 5 månader fr. o. m. maj t. o. m. augusti eller september visa sig de yttre delarna af Östersjön kyligare än de inre, under 4 månader, men nu från april till juli äro åter de inre delarna kyligare än kusten. Vid Nordhafskusten synes denna tid genomgående vara 5 månader och börja samtidigt som på Östersjön, närmare kusten i april, ute vid Lofoten i maj.

För att studera temperaturgradienternas vidare förändring från haf mot land vid Östersjökusterna, har jag bildat medeltal för 4 olika stationsgrupper, en första bestående af fyrstationer, merändels circa 5—15 km från land, den andra af egentliga kustorter, circa 0 à 10 km från kusten, en tredje af närbelägna landstationer ungefär 20 km längre inåt land och slutligen en fjärde grupp 70—100 km från kusten. Jag anför nedan endast gradienterna mellan dessa grupper, hvarvid till zon II (vi benämna den skärgården) föras de mellan den 1:sta och 2:dra gruppen erhållna, till zon III (kusten) de mellan den 2:dra och tredje, till zon IV (land) de mellan den 3:de och 4:de erhållna gradienterna, samtliga reducerade till 20 km. Endast för de svenska och finska kusterna hafva dylika zonmedeltal kunnat beräknas. De för ryska sidan af Wild publicerade medeltalen, delvis äfven dylika som ingå i de senaste publicerade ryska annalerna, äro så ojämna eller annars olämpliga, att några acceptabla värden ej kunnat härledas. Såsom värden för en hafszon I antaga vi ett medeltal af 3 och 5 i tabellen å sid. 22. För hvarje zon anföras äfven de ungefärliga medelgränserna i afstånd från kusten.

Temperaturgradienter i 0.1° per 20 km[1].

	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År	Ampl.
km *Zon II*														
8/—11 W-Bottenvik	—18	—9	—4	5	14	20	6	−6	−11	—14	—18	−22*	—5	42
3/—9 W-Bottenhaf	—38*	−32	—5	12	28	**32**	13	−7	−18	—16	—25	—28	—6	70
0/—30 W-Östersjön	—10	—5	0	7	**17**	**16**	5	−2	—7	—9	—10	−11*	—1	28
3/—20 E-Bottenvik	—15	—7	4	12	28	**32**	20	10	—3	—10	−19*	—18	3	51
11/—9 E-Bottenhaf	—14	−10	—1	8	**20**	14	15	−1	—6	—11	—13	−16*	—1	36
1/—7 N-Finska vik	—16	—9	11	20	**31**	23	11	−1	—9	—16	−24*	—19	0	55
Zon III														
20/3 W-Bottenhaf	—1	—4	—1	4	**6**	4	2	1	1	—2	—7	−12*	—1	18
25/1 W-Östersjön	—4	—3	—1	3	**5**	2	−1	−2	—3	—4	—6*	—5	—2	11
58/11 E-Bottenhaf	—4	—4	—2	0	**2**	1	0	−3	—3	—3	—5*	—4	—2	7
20/1 N-Finska vik	—9	—6	—4	−2	6	**8**	0	−6	—8	—10	−11*	—8	—4	19
Zon IV														
80/20 W-Bottenhaf	0	1	1	2	**3**	**3**	1	1	0	1	—1	—1	1	4
85/25 W-Östersjön	0	0	0	1	**2**	**2**	1	0	0	0	—1	—1	0	3
100/58 E-Bottenhaf	0	0	2	2	**2**	2	2	2	2	2	1	0	1	2
95/20 N-Finska vik	—2	—2	—1	**1**	0	0	0	0	0	—0	—1	—2	—1	3
Zon III—IV														
75/8 W-Bottenvik	—6	—3	0	3	**4**	3	1	0	—1	—2	—7	—8*	—1	12
80/3 W-Bottenhaf	—1	0	0	2	**4**	3	1	1	1	0	—2	—3*	0	5
85/1 W-Östersjön	—1	—1	0	1	**3**	2	0	−0	—1	—1	—2*	—2*	—0	5
78/3 E-Bottenvik	—2*	—1	0	2	**2**	2	1	0	0	—1	—2*	—1	0	4
100/11 E-Bottenhaf	—2*	—2	0	1	**2**	**2**	1	0	0	0	—2	—2*	—0	4
95/1 N-Finska vik	—3*	—3	—1	0	**1**	**1**	0	−1	—2	—2	—3	—3*	—1	4

Medeltal för Östersjöområdet:

Zon	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År	Ampl.
Haf I	—2	−4*	—3	0	2	**4**	**4**	2	0	0	—1	—2	0	8
Skärgård II	—20*	−14	1	12	**24**	21	11	−3	−10	—13	−18	−18	—2	44
Kust III	—4	—4	—2	1	**5**	4	0	−2	—3	− 5	—7*	—7*	—2	12
Land IV	—1	0	1	1	**2**	**2**	1	1	1	1	0	—1*	1	3

[1]) Följande orters observationer hafva användts. *I Sverige: Grupp 1, fyrar:* Bjuröklubb, Holmögadd, Lungö, Bremö, Storjungfrun, Understen, Svenska

Några differenser för finska sidan af Bottniska viken, som ej kunnat i ofvanstående medeltal lämpligt användas, äfvensom ett par zonmedia för Ladoga sammanställas här särskildt, de 3 sistanförda oreducerade:

	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År	Ampl.
Zon I+II Uleåb.—Marjaniemi	—8*	—1	4	6	9	**14**	4	0	—5	—5	—5	—9	0	22
» » Vasa—Norrskär . .	—9*	—6	—1	3	**9**	**9**	8	2	—1	—3	—7	—8	0	18
» III+IV Puolanka—Uleåb.	—5	—4	—2	1	**2**	**2**	1	0	—1	—2	—5	—6*	—2	8
» » Ätsäri—Vasa	—5*	—4	—2	0	**1**	**1**	0	0	—1	—2	—2	—2	—1	6
Ladoga: Kust—sjö	—14	—10	—2	11	26	**38**	27	4	—4	—9	—12	—15*	3	53
Ladoga: Land—kust	—3	—1	2	**3**	**3**	2	0	0	—2	—2	—6*	—5	—1	9
Ladoga: Valamo—sjö	—3	—4*	3	12	23	**33**	26	5	1	—2	—1	—0	8	37
Ladoga: » —Hanhipaasi	—9*	—6	3	12	28	**51**	43	7	—3	—6	—7	—9*	9	60
Ladoga: Land— »	—27	—16	1	18	40	**69**	51	7	—11	—17	—28	—34*	4	103

Vi betrakta först de allmänna medeltalen för Östersjöområdet, bildade för båda sidorna af Bottenhafvet, svenska sidan af Östersjön och Finlands S-kust. Det mest iögonenfallande och äfven viktigaste resultatet är det, att temperaturgradienterna äro störst i skärgårdszonen II. Enligt gradientamplituden äro differenserna här mer än 5 gånger så stora som längre ute på hafvet och nära 4 ggr så stora som i den närbelägna kustzonen. Från 30—90 km inåt land i zon IV är gradienten mindre än $^{1}/_{10}$ af den i skärgårdszonen. Års-

---

Högarna, Landsort, Ölands norra udde. *Grupp 2, kustorter:* Piteå, Umeå, Nordvik, Härnösand, Gäfle, Öregrund, Rindöbaden, Nyköping, Västervik, Kalmar. *Grupp 3:* Tunadal, Sköldbacka, Kilafors, Thierp, Skansen, Ålberga, Ankarsrum, Alsjö. *Grupp 4:* Åminne, Norsjö, Viska, Fagervik, Ljungby, Falun, Upsala, Torsberga, Finspång, Eksjö, Växjö. *I Finland: Grupp 1 fyrar:* Ulkokalla, Tankar, Sälgrund, Säbbskär, Enskär, Hangö, Porkkala, Gråhara, Söderskär. *Grupp 2, kustorter:* Uleåborg, Vasa, Björneborg, Åbo, Hangö, Helsingfors, Kotka. *Grupp 3:* Lavia, Lauttakylä, Lojo, Ånäs. *Grupp 4:* Lestijärvi, Tammerfors, Mustiala, Evois, Heinola. För Ladoga-området hafva användts: Heinäluoto, Hanhipaasi och Konevits såsom sjöstationer, Sermaks, Sordavala, Kronoborg och Kexholm såsom kuststationer och Olonets, Värtsilä och Halila såsom inlandsstationer.

temperaturen visar ett svagt aftagande från haf mot land, men synes detta vara störst å kustzonen och ej i skärgården, där hafvets verkan f. ö. är tydligast. Längre in öfver land kan man ej vidare konstatera någon sänkning af årsmedeltalet, utan hellre en svag stegring. M. a. o. synes framgå, att *kustorterna visa en relativt hög, landstationer på ett par tiotal km inåt land en relativt låg årstemperatur.* Extremepokerna äro i allmänhet maj för hafskyla, eller fastlandsvärme, december för kontinentalkyla eller hafsvärme. Endast ute på hafvet synes man, såsom tidigare nämnts, hafva en tydligare försening till juni à juli, och resp. februari, alltså om 1 à 2 månader. En jämförelse af zonerna II och III visar vidare, att temperaturgradienterna i maj och juni å kustzonen äro endast 20 % af de i skärgården, i november och december däremot 40% af dessa. Detta kan tydas såsom ett uttryck för en lifligare omblandning af hafs- och landluft under förvintern, en mindre sådan under försommaren. Hafvets värme verkar m. a. o. längre in öfver land än fastlandsuppvärmningen verkar ut öfver hafvet. Märklig är slutligen den relativt höga värme, som kustorterna visa i mars och april, i mars varmare än både haf och land, i april åter bildande en gradient om 1° i skärgårdszonen, medan någon tydligare sådan ej förmärkes i öfriga zoner.

För de särskilda områdena finna vi i hufvudsak öfverensstämmande resultat, hvarför ofvan behandlade medeltal måste anses hafva en reel betydelse. Vissa afvikelser äro beroende bl. a. af det relativa afståndet från kusten. Då de största gradienterna tydligen förekomma tätt invid kusten, så blifva gradienterna större, ju närmare kusten observationsstationerna ligga. Ojämnheter uppkomma vidare pa den grund, att detta afstand från kusten dels genom afsaknad af tillräckligt noggranna kartor, dels emedan större närliggande öar äfven borde beaktas, ej blifvit fullt exakt bestämdt. Slutligen kunna många störingar, såsom systematiska observationsfel, lokala afvikelser beroende pa topografi, hydrografiska förhållanden, reduktionen till hafvets nivå o. s. v. influera. Det skulle därför här föra för långt att ingå på dessa detaljer, isynnerhet, som härför erfordrades en

ingående materialkritik, hvilken ej i alla afseenden kunnat utföras. Endast den omständigheten må i förbigående framhållas, att de finska kustorterna synas visa en relativt hög årstemperatur, ungefär lika hög eller t. o. m. högre än den å fyrarna, medan särskildt på svenska sidan af Bottniska viken kusten framstår kylig. De positiva differenserna mellan land och haf fortfara m. a. o. på de finska kusterna en längre tid än på de svenska eller äro öfver hufvud i Finland extremare än de negativa, på W-kusten af Bottniska viken tvärtom. Däremot synes såväl på de finska kusterna som på svenska sidan af Östersjön finnas en zon med relativt stark kontinentalkyla på ett par tiotal km från land, därifrån årstemperaturen ej vidare synes aftaga inåt land. Dylikt finner man äfven för andra orter, än de som här användts, t. ex. i Halila (sommarkyla) jämfördt med Viborg och Petrograd, Luggenhusen och Wesenberg jämförda med Port Kunda, Haggers med Reval (se Wild) o. s. v.

De termiska gradienter man finner vid Ladoga öfverensstämma i allmänhet med dem för Östersjövattnen. Mellan kusten och sjön är gradienten störst med en årlig amplitud om 5.3° per 20 km, mellan kusten och kringliggande land på circa 25 km:s afstånd från kusten får man åter små gradienter med en årlig variation om endast 0.9° per 20 km. Man kan äfven här konstatera, att det också mot sjön är tätt invid kusten, som de största gradienterna uppkomma, i det att en jämförelse mellan Heinäluoto—Konevits med kuststationerna på ett relativt afstånd om circa 15 km från kusten ger en gradientamplitud mellan juni och december om 5.3° eller 7.1° per 20 km, medan Hanhipaasi, som ligger circa 30 km längre från fastlandet än förstnämnda orter, ger i jämförelse med dessa en gradientamplitud om 2.7° per 20 km.

Mycket märklig är emellertid den starka kontinentalverkan ön Valamo synes åstadkomma. På ett afstånd om circa 6 km från Hanhipaasi har man å Valamo en 5.1° varmare juni än å fyren, en 0.9° kallare december och januari. Differensamplituden är sålunda på 6 km 6.0°, alltså abnormt stor. Såsom jämförelse må nämnas att denna amplitud mellan Mariehamn och Bogskär är endast 2.8, mellan de konti-

nentalaste stationerna på Gottland och fyrarna på dess N- och S-sidor endast 2.2 à 2.3°. Mellan Ladoga-kusten och Hanhipaasi hafva vi en amplitud om 9.4° (på c. 43 km), hvaraf Valamos kontinentalverkan å den årliga perioden vore circa 62 % af den kusten utvisar. Emellertid synes också framgå, att Valamo i årsmedeltal är 0.9° varmare än Hanhipaasi och 0.8° varmare än vårt medelvärde för N-Ladoga enligt Hanhipaasi, Heinäluoto och Konevits[1]). Nu äro visserligen observationerna å Hanhipaasi och Heinäluoto mycket osäkra och utförda med delvis overificerade fönstertermometrar, men mindre sannolikt är dock att dylika fel kunnat föranleda nämnda differenser. Kusten framstår ju 0.3° varmare än sjön i ungefärlig öfverensstämmelse med öfriga kuster i Finland. Likaså är Valamo ännu 0.4° varmare än Ladogakusten, så att ön på flere sätt framstår abnormt varm. Däremot synes själfva sjöluften öfver Ladoga i årsmedeltal vara lägre än omgifningens, så att Ladoga på detta sätt skulle verka afkylande, såsom redan genom i isotermerna i Atlas öfver Finland 1911 delvis antydts. För Heinäluoto finner man sålunda ett årsmedeltal circa 1° lägre än för Sordavala och Sermaks, 0.4° lägre än för Olonets. Hanhipaasi är som nämnts 0.9° kallare än Valamo, Konevits 0.3° kyligare än Sortanlahti. Det förefaller som Ladogas stora djup och dess söta vatten vore orsak till denna kyla liksom till den abnormt försenade värmen under sommaren. Hanhipaasi fyr visar ju i augusti 2.5° högre temperatur och i september endast 1° kyligare än i juli, oktober varmare än maj, november varmare än april o. s. v. I detta afseende är klimatet här lika maritimt som vid de yttersta fyrarna på norska kusten. Vattnet uppvärmes mycket långsamt, emedan konvektionsrörelsen fordrar, att hela den stora vattenmassan först måste värmas öfver 4°, innan ytlagret kan blifva nämnvärdt varmare[2]). Isarna lemna vidare ett viktigt bidrag till uppvärmningens fördröjande. På vintern verka

---

[1]) Att märka är att de äldre Valamoobservationer, som här användts, äfven korrigerats med de fel, som i de ryska annalerna anförts för åren 1906 och 1907, i juni korr. = —1.0, i årsmedeltal —0.2°.

[2]) Jfr. t. ex. Homéns uppgifter i Hanns Lehrbuch der Meteorologie. s. 59.

de åter i kontinental riktning, d. v. s. afkylande. Då tydligen endast ett tunnt ytlager på sommaren värmts öfver 4°, nås denna temperatur snart åter på hösten och härefter kunna ytlagren hastigt afkylas vidare, så att is bildas och sjöns värmeförråd afstängas från inverkan på luften. Sålunda kan sjön här i årsmedeltal framstå kall i motsats till saltvattnen med afvikande hydrografiska förhållanden.

Emellertid har ju ofvan också allmänt framgått, att kusten är relativt varm eller att åtminstone ej i årsmedeltal någon så stark ändring i kontinental riktning förekommer mellan skärgård och kust, som man af de termiska månadsdifferenserna skulle kunna vänta. Att den svenska kusten af Bottniska viken visar sig något afvikande kan bero på flere omständigheter. Möjligen äro temperaturmedeltalen för de svenska fyrarna något för höga, ty man finner att desamma genomgående och i medeltal äro ungefär 0.2° högre än för de finska fyrarna å samma breddgrad (jfr. ofvan t. ex. Understen och Märket). Därvid är att märka att värdena för de finska fyrarna helt säkert ännu äro något för höga på grund af strålningsfel. Att svenska sidan af Bottniska viken vore varmare än den finska står också i strid med hydrografiska fakta, bl. a. de gynnsammare strömförhållandena på finska sidan. Men om man också förutsatte några mindre fel hos de svenska fyrmedeltalen, kvarstår en afvikelse å de svenska kusterna, som då antingen kan bero på lokala förhållanden å de använda stationerna eller å en allmännare lokal egenskap hos denna kust. F. ö. synes man som sagdt kunna räkna med en relativt varm kust. Såsom en extrem dylik ort bör troligen också Valamo anses.

Det förefaller mig sannolikast att man här hade att göra med en verkan af de vertikala luftrörelserna vid kusten. Man kunde ju tänka sig att en lifligare ventilation på vintern kunde vara orsak härtill, men sommarens landvärme borde ju främst yttra sig på dagen, vinterns hafsvärme åter på nätterna och för dessa tider finner man t. ex. i Helsingfors ungefär samma medelvindstyrka. Att sjunkande luftrörelse ger sig tillkänna vid dessa kuster har jag i tidigare arbeten på flere sätt visat vara sannolikt. Hvarje landvind

är ju af naturliga skäl mer eller mindre i snedt nedåtriktad rörelse. Äfven sommarens sjöbris eller hafsmonsun äro ju fortsättningar af en öfver hafvet nedstigande luftström, hvarför äfven Grenander kunnat påvisa att sjöbrisen vid svenska E-kusten är relativt varm och torr[1]. Samma omständighet, d. v. s. svagare sjövindars oväntade ringa fuktighet och kyla har jag också kunnat konstatera bl. a. i Helsingfors, särskildt i sjövindens början.

Det vore just genom fuktighetsobservationer, som man närmast kunde ådagalägga karaktären af den värme, som synes göra sig gällande å kusterna. Jag har redan länge sedan vid försök att bearbeta fuktighetsobservationer i Finland fäst mig vid, att man ej synes kunna konstatera något så tydligt aftagande af den relativa fuktigheten från haf mot land, som man annars hade väntat. Man har därvid varit benägen att fatta detta såsom ett bevis för dessa mätningars allmänt kända osäkerhet[2]. Emellertid har det visat sig, att företeelsen är ganska allmänt antydd åtminstone här i Fennoskandia. Detta framgår af följande sammanställning af fuktighetsmedia, som jag delvis för andra ändamål tidigare utfört. För Norge hafva data hemtats ur ett äldre arbete af Hesselberg (Norges Klimat. »Naturen» 1885, Kristiania), för Sverige enligt Hamberg (i Sveriges Geografi af J. F. Nyström. Uppsala 1895) och för Finland äro medeltalen af mig beräknade enligt 20 orters observationer, merändels för årtiondet 1901—1910 och alla reducerade till denna tidsrymd.

---

[1]) Über das Erscheinen der Seebrise an der schwedischen Ostküste. Inaug.-diss. Upsala 1912 s. 66.

[2]) Bl. a. gällde det en jämförelse mellan Lojo och Helsingfors, hvarom jag antydt i »Västra Nyland». Klimatet.

Relativ fuktighet:

	Jan.	Febr.	Mars	April	Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	År
N-Norge	84	84	86	83	82*	82	83	83	87	83	85	82	83.5
Bodö, Brønnø ...	72	72	71*	76	74*	75	77	**80**	**80**	76	73	70*	74.5
Norges W- o. S-kust	**83**	82	80	78	75*	77	78	80	82	79	80	80	79.5
Fjordstationer ...	**80**	74	71	67	57*	63	68	69	78	75	75	78	71.3
Inre Norge	89	**90**	82	74	67	66*	71	74	84	85	83	87	79.2
Svenska Lappland .	88	85	85	78	73	64*	68	75	81	87	89	**89**	80.2
Svealand, kust ...	89	88	81	74	68	66*	70	77	81	85	89	**91**	79.9
» inre ...	89	89	80	73	68	66*	71	76	81	85	89	**91**	80.0
Götaland, kust ...	87	87	82	73	68	68*	70	75	79	82	86	**88**	78.8
» inre ...	89	88	82	74	68	68*	72	76	80	85	89	**90**	80.0
Finland, fyrar ...	**90**	87	88	86	83	83*	86	86	87	88	88	89	86.9
» kust....	90	89	85	81	73	71*	75	80	84	86	89	**90**	82.7
» inre....	91	90	85	78	70	69*	74	80	85	88	91	**92**	82.7

Det framgår häraf, att det inre landet öfverallt i årsmedeltal har samma eller något större fuktighet än kusterna. Den minsta fuktigheten hafva fjorddalarna och Bodö-Brønnø kusten i Norge, där tydliga fönföreteelser göra sig gällande. Under vintern är fuktigheten också f. ö. vid kusterna mindre än i det inre landet. I Norge har man en mycket betydande differens, i Sverige och Finland endast en svag om 1 à 3 %. Den mindre fuktigheten på hafvet under vintern är ett länge kändt faktum och har i allmänhet förklarats vara en följd af den högre temperaturen. Tydligen är detta att fatta så, att den kallare landtluften, som blåser ut öfver hafvet uttorkas, medan omvändt hafsvinden vid afkylningen öfver land närmar sig mättningsstadiet. Emellertid ser man t. ex. i Sverige att ingen årstid är fuktigare vid kusterna än i det inre, analogt med hvad fjordarna i Norge i högre grad utvisa. I Finland är fuktigheten visserligen vid kusten under april—juli 1—3 % större än i det inre landet, men att märka är att fyrarna ute i yttre skärgården då uppvisa 5—12 % större fuktighet än kusten.

Öfver hufvud framstå sålunda kusterna relativt torra i betraktande af närheten till den fuktkälla hafven utgöra. Detta bestyrker alltså antagandet, att den relativt höga värmen därstädes är en följd af större tendens för sjunkande luftströmmars nedträngande till jordytan, främst vid landvindar.

Är emellertid en dylik verkan sannolik, blir det äfven troligt, att samma sjunkande landvindar på något afstånd från kusten, där de ej ännu förmått nedtränga till jordytan, utan endast i högre lager förefinnas, bidraga till att upplösa moln och göra luften diaterman, så att starkare strålning och öfverhufvud större kontinentalitet kan göra sig gällande. Detta vore då förklaring till den relativt låga temperatur vi ofvan funnit antydd vid den kontinentala sidan af kustzonen III. Tydligast syntes detta framgå under vår och höst samt vid Finska vikens N-kust, speciellt genom Ånäsobservationerna.

Några verkningar af Östersjökusten på temperaturens dagliga period.

För att bestyrka sistnämnda antaganden af starkare strålningsförhållanden nära kusten, betingade af sjunkande landvindar, skola vi referera några data beträffande temperaturens dagliga period, som ju i dylikt fall äfven borde angifva en jämförelsevis stor kontinentalitet på ett par tiotal km:s afstånd från kusten. För detta ändamål hafva vi åter att tillgå ett nytt utförligt arbete af Hamberg om den dagliga temperaturgången i Sverige[1]). På grund af vissa jämförelser har där beräknats och å kartor åskådliggjorts såväl den dagliga amplituden som det periodiska minimet för hvarje månad. Jag vill här påpeka några omständigheter å en del af dessa kartor, som bestyrka vårt antagande ofvan.

[1]) Bihang till Meteorologiska iakttagelser i Sverige. Vol. 54. 1912.

Granska vi först kartorna för amplituden, finna vi i allmänhet å Götalands kuster, särskildt E-kusten, mer eller mindre tydliga långa maximiområden under flere månader. Lika tydligt framträder ej samma sak längre i N, troligen genom Mälarens störande inflytande, vid Bottniska viken åter väl på grund af det glesare observationsnätet. I juni t. ex., då amplituden merändels är störst, se vi ett tydligt långt maximum med öfver 10° längs Götalands E-kust på 20—30 km:s afstånd från kusten, medan medeltalet för hela det inre af Götaland är 9.4°. Något längre från kusten finnes äfven vid Bottenvikens kust ett maximum om > 8°. Påpekas må ännu att under samma månad (liksom under andra) en slinga med 9—11° finnes i det inre af Norrland på E-sidan af vattendelaren, troligen emedan också där indirekta verkningar af sjunkande luftrörelse af lätt insedda skäl göra sig gällande. Likaså är det intressant, att på Gotland anträffas bland de högsta värdena för hela Sverige, 10.8°. Dylika förhållanden ser man mer eller mindre tydligt under nästan alla månader. Maxima framträda både nära W- och E-kusten af Götaland, t. ex. i januari och november, nära Bottenviken i april, maj, juli, september o. s. v. I många fall framträda dylika aflånga kustmaxima först då man utdrager linier för udda grader mellan de för jämna gradtal, som uppritats af Hamberg, t. ex. i mars > 5° i S, i april > 7° nästan längs hela kusten o. s. v. T. o. m. vid de stora insjöarna ser man antydningar till analoga maxima.

Då det periodiska temperaturminimet å Hambergs kartor är beräknadt ur amplituden och dygnsmedeltalet, är det naturligt att äfven detta skall visa motsvarande egenskaper, främst under de tider på året, då medeltemperaturen relativt ringa påverkas af hafvet. Därför finner man också i samma kustzoner som tidigare relativt låga minima, angifna antingen genom slutna kurvor eller långa köldkilar (se t. ex. april, maj, september o. s. v.). Ett sådant kyligare område synes bl. a. Uppsala län utgöra, t. ex. i april, juni, juli o. s. v. Äro dessa låga minima och öfverhufvud den starkare kontinentaliteten på ett visst afstånd från kusten följder af sjunkande luftrörelse i högre lager, närmast i landbrisens och

landmonsunen resp. gränsområden, så ligger det nära till hands att antaga att dessa inflytanden desto mera skola gifva sig tillkänna å näs mellan tvenne vattenytor såsom t. ex. i Uppsala län. Detta kan alltså vara en orsak till att Uppsala län enligt Hamberg[1]) har näst S-Älfsborgs län den största frosthalten af alla län i Sverige. Också sistnämnda län har med Uppsala det gemensamt, att det är ett inlandslän nära kusten å ena sidan och nära en större sjö å andra sidan.

Också i Finland synes man finna åtminstone smärre antydningar till likartade förhållanden, om också det förefintliga observationsmaterialet är alltför bristfälligt för att tillåta kartografisk framställning. Jag vill här endast sammanställa några ungefärliga medelvärden af den dagliga temperaturamplituden under maj—juli, då den är störst och i medeltal för årets alla 12 månader. Några jämförande medeltal hafva enligt Hamberg bifogats för Sverige och Norge.

Daglig periodisk temperaturamplitud.

	Maj—Juli	Jan.—Dec.
Inre Finland 65—70 N	8.5	4.5
» » 62—65 »	9.2	4.8
» » 60—62 »	8.6	5.1
Bottn. vikens E-kust	7.5	3.9
Finska » N- »	6.6	3.7
Fyrar, Finland	2.9	2.4
Bogskär—Märket	2.0	1.3
Inre Norrland	7.4	5.2
» Svealand	8.5	5.4
» Götaland	8.7	5.3
Bottn. vikens W-kust	6.9	4.5
Östersjöns »	6.8	4.2
Fyrar i E-Sverige	4.2	2.6
Inre Norge.	7.5	5.0
Kusten »	4.8	2.9
Hafvet »	2.7	1.8

[1]) K. Vetenskaps-Akad. handl. B. 38 N:o 1. Stockholm 1904.

Medeltalen för Finland äro för hela året bildade ur merändels 5—20 års terminobservationer enligt Rubensons metod[1]. De för sommarmånaderna stöda sig däremot endast på 2-års observationer, emedan det visat sig att under denna tid på året termometerns uppställningssätt har en mycket väsentlig inverkan, hvarför för fastlandet endast observationer med engelsk termometerhydda tagits i betraktande. På någon diskussion af dessa tal, som delvis äro påverkade af olikheter i observationsmetoderna, skola vi ej här ingå. Däremot skola vi använda de allmänna medeltalen för Finland såsom utgångspunkt för påvisande af större afvikelser å några orter, som ej i allmänhet tagits i betraktande i medeltalen. För somrarna 1911—12 finner man sålunda de största amplituderna om c. 11° eller mera för sådana orter som Paavola, Punkaharju, Sulkava o. s. v., där man äfven annars kunnat märka, att de använda fönstertermometrarna (med eller utan plåtbur) varit otillräckligt skyddade för strålningsfel. Det är troligt, att dylika fel äfven vidlåda de stora värdena för Lojo och Lauttakylä (9.5 à 10°). Men äfven en del stationer med engelska hyddor visa stora värden, t. ex. Ätsäri med öfver 11° och vid kusten Åbo med 9, Sordavala med 8.5, Viborg och Vasa med öfver 7.5°. Då man emellertid ser, att nästan alla dylika orter ligga på ett relativt ringa afstånd från kusten eller invid någon lång grund vik (Viborg) eller innanför en större skärgård (Åbo, Vasa), kan man ej undgå från att här se antydningar till ett inflytande af kusten analogt med det i Sverige. Vidare bestyrkes detta antagande af den stora dagliga amplituden i Pawlowsk (V—VII = 9.7° enl. Goodmann) och i Dickursby Ånäs[2].

---

[1]) Förhållandet mellan medeltalet af alla månaders amplituder och medeldifferensen (2 p—7 a + 2 p — 9 p): 2 har enligt observationer i Helsingfors, Värtsilä, Vasa och Sodankylä befunnen vara 1.63. Enligt samma orter jämte Lauttakylä, Petrograd, Pawlowsk och Upsala erhölls såsom faktor för 60 breddgraden under maj—juli 1.85 samt ett tilltagande om 0.10 för hvarje grads förskjutning mot N.

[2]) Enl. tidigare anförda data för den aperiodiska variationen för 1911 och jämförelser med Helsingfors kan den periodiska beräknas till circa 9.5°.

Till ett alldeles likartadt resultat kommer man genom att studera årsmedeltalen, hvarför vi ej ingå härpå, isynnerhet som det använda materialet i detta afseende är ännu mindre homogent.

Äfven har jag delvis i annat syfte undersökt den aperiodiska amplituden i juni och juli under en 5-årsperiod (1908—1912) och funnit denna å fyrar med tillförlitligare observationer vara 5.5 à 6°, å typiska kustorter såsom Helsingfors och Kotka 7.8, resp. 7.6°, men i Vasa 8.4, i Uleåborg 9.0, Mariehamn 9.7, Åbo 10.5, Viborg och Sordavala circa 11.7°. I det inre landet öfverträffa endast de synbarligen felaktiga värdena för Sulkava (13.8) och Värtsilä (12.1) sistnämnda stora tal. Öfver 11° hafva vidare Pielisjärvi, Lestijärvi och Ätsäri, öfriga inlandsorter 10—11°, Kuopio 9.6, Enare 8.8°. Ehuru dylika med extremtermometrar erhållna data äro ännu osäkrare än de förra, gifva de likväl såsom synes vissa bekräftelser på regeln att amplituden förstoras nära kusten, så vidt ej hafsinflytandet är mycket stort.

Också vid frosternas uppträdande kan man, synes det mig, vid de finska kusterna se vissa tendenser till analoga förhållanden som t. ex. i Uppsala län. Å kartan med medelfrosthalten under 3 somrar, som anförts i texten till Atlas öfver Finland 1910, finner man bl. a. att Karelska näset och Åbo-trakten visa en större frosthalt än närliggande trakter med i allmänhet ogynnsammare läge. Ehuru detta ännu kan vara beroende på tillfälligheter, är det dock möjligt att man här har ett faktum betingadt af analoga förhållanden som i Uppsala län, det näsartade läget mellan tvenne vattenytor. Näset skulle vara den naturliga grunden för de sekundära högtrycksbildningar, som både Jurwa och undertecknad funnit vara karaktäristiska för våra sommarnattfroster.

De vertikala temperaturdifferenserna nära jordytan i Dickursby, Ånäs.

Då ofvan framgått, att de kontinentala egenskaper man funnit extremt företrädda hos temperaturen å Ånäs N om Helsingfors mer eller mindre tydligt också yttra sig i andra

kusttrakter vid Östersjön, blir det af intresse att närmare undersöka den ofvan redan antydda temperaturförändringen med höjden enligt tornobservationerna å nyss nämnda ort. Härmed komma vi också in på andra frågor beträffande atmosfärens uppvärmning, som i inledningen kort angifvits.

Enligt de å s. 13 anförda medelmaxima och minima för observationerna i tornet T och hyddan vid tornets fot M finna vi följande förändringar med höjden:

1911		Maj	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Medeltal
M—T enligt	Max.	+0.8	+1.4	+1.0	+1.5	+0.8	+1.1
	Min.	—2.4	—2.5	—2.4	—3.2	—1.7	—2.4

Ehuru dessa differenser ej erhållits ur samtidiga observationer, torde man dock kunna betrakta dem såsom sådana, i det att vid tidpunkterna för de undre extremerna M, differenserna i allmänhet äro större, vid tidpunkterna för de öfre T i allmänhet mindre än differenserna mellan resp. extremvärden. Det framgår alltså, att temperaturen på dagen vid tiden för maximet på vanligt sätt aftager med höjden, medan på natten en inversion eger rum. Då höjddifferensen är endast 24 m, måste gradienterna här betecknas såsom ovanligt stora. Då inversionen på natten är starkare än den negativa gradienten på dagen, resulterar äfven i dagsmedeltal en inversion, i genomsnitt för dessa 6 månader uppgående till 0.6°, förutsatt att korrektionen till sanna dygnsmedia för båda platserna är densamma.

I samma uppsats (citerad å s. 12), där dessa uppgifter om extremvärdena anges, anföras också utförligare data för vissa dagar med olika väderleksförhållanden. Jag har nedan bildat medeltal för alla de 24 hela dygn, för hvilka data anförts. Den första gruppen I omfattar de 6 klara eller nästan klara dagarna i tabellerna 2 och 3, gruppen III de 6 helmulna dagarna i tabb. 5 o. 6 samt gruppen II öfriga 12 dagar.

	Temperaturdifferens M—T				Vindstyrka T			
	I 6	II 12	III 6	I—III 24	I 6	II 12	III 5	I—III 23
1	—5.1	—2.7	—0.6	—2.8	0.7	1.6	2.7	1.6
2	—5.0	—2.5	—0.9	—2.8	1.2	1.9	2.5	1.9
3	—5.2*	—2.5	—0.4	—2.6	**1.3**	**2.1**	**3.0**	**2.1**
4	—4.8	—2.5	—0.7	—2.6	1.2	2.0*	2.8	2.0
5	—4.2	—1.9	—0.4	—2.1	0.9	2.0	3.6	2.1
6	—1.4	—0.7	0.0	—0.7	0.8*	2.8	3.7	2.5
7	—0.3	0.2	0.2	0.0	1.0	3.2	4.3	2.8
8	0.4	0.5	0.0	0.4	1.6	3.6	4.8	3.3
9	0.6	1.1	0.2	0.7	1.7	4.3	5 3	3.8
10	0.7	**1.1**	**0.7**	0.9	1.7	**4.7**	5.5	4.1
11	0.8	1.0	0.6	0.9	2.2	4.3	5.9	4.1
12	1.0	1.0	0.6	0.9	3.1	4.5	6.3	4.5
1	**1.2**	1.0	**0.7**	**1.0**	3.5	**4.6**	**6.7**	4.8
2	1.0	0.9	0.4	0.8	**4.2**	4.6	6.4	**4.9**
3	0.6	0.9	0.4	0.7	4.0	4.0	6.3	4.5
4	0.1	0.5	0.6	0.4	3.7	4.1	5.9	4.4
5	—0.2	0.2	**0.7**	0.2	3.5	3.6	6.2	4.1
6	—0.4	0.0	0.7	0.1	2.9	3.0	5.3	3.5
7	—0.5	0.1	0.5	0.1	2.2	3.1	5.1	3.4
8	—1.2	—0.3	0.5	—0.3	1.6	2.7	4.2	2.7
9	—2.8	—0.9	0.4	—1.1	0.7	1.8	3.8	2.0
10	—4.5	—2.4	0.0	—2.3	0.5	1.6	3.4*	1.7
11	—4.7	—2.8	—0.1	—2.6	0.4*	1.1*	3.4	1.4*
12	—5.0	—3.0*	—0.1	—2.8	0.5	1.4	3.5	1.6
Med.	—1.6	—0.5	0.2	—0.6	1.9	3.0	4.6	3.1

Det allmänna medeltalet för 24 dagar visar mellan kl. 7 p och 7 a en inversion, som midnattstiden är störst, 2.8°, under den öfriga hälften af dygnet åter med höjden aftagande temperatur med ett maximum 1.0 kl. 1 p. I dygnsmedeltal är temperaturen nere 0.6° lägre än i tornet. Vidare framgår, att inversionen tydligt aftager med ökad molnighet. Den är mellan kl. 9 p och 3 a i medeltal 4.7° under klara,

2.5° under halfklara dagar samt 0.3° under mulna dagar. Något så tydligt beroende af molnigheten finnes ej på dagen, ty middagstiden blifva motsvarande tal 0.9, 1.0, resp. 0.6. Under klara dagar fortfar inversionen under circa 15 timmar, under halfklara 11 och under mulna endast 7 timmar. Medeltalet för dygnet ger för klara dagar en inversion om 1.6, för halfklarare 0.5 och för mulna ett aftagande om 0.2° med höjden. Såsom af vindstyrkemedeltalen framgår, tilltaga dessa med molnigheten, så att ofvan funna resultat kunna bero ej endast af molnighet utan äfven af vindstyrkan.

De omständigheter, som i dessa resultat mest intressera och på hvilka man äfven i ifrågavarande arbete fäst uppmärksamheten, äro den ovanliga storleken af temperaturförändringen med höjden både under dag och natt samt att inversionen på morgonen fortfar mycket länge, under klara dagar till kl. 7 a, alltså flere timmar efter soluppgången och temperaturminimet.

Resultaten synas delvis stå i strid med teorin för atmosfärens uppvärmning. Man har sålunda allmänt antagit att den öfre gränsen för temperaturens aftagande med höjden är 3.3° per 100 m, emedan vid en större temperaturgradient den undre luftmassan blir specifikt lättare än den öfre och sålunda måste den undre stiga uppåt, den öfre sjunka ned, en omblandning alltså ega rum. För klara dagar funno vi emellertid kl. 1 p en temperaturdifferens om 1.2° per 24 m alltså 5.0° per 100 m, ett värde betydligt större än det teoretiska. Under en halfmulen dag den 6 augusti 1911 observerades under 4 timmar differensen om 2.0—2.5° per 24 m eller alltså 8.3—10.4° per 100 m.

Likaså är inversionens fortvaro efter soluppgången oförenlig med den allmänna satsen, att atmosfären uppvärmes genom förmedling af jordytan till följd af värmeledning och konvektionsströmmar. Å Ånäs har emellertid temperaturen i tornet stigit betydligt, redan innan inversionen slutar. Under de 3 ofvan använda klara dagarna den 26—28 maj 1911 inträffade sålunda minimet vid marken i medeltal kl. 3 a, minimet i tornet ungefär 1 timme senare kl. 4 a, men inversionen slutade först hela 4 timmar senare kl. 8 a, då tempe-

raturen T redan stigit 8°, i ett fall 13°. Det är uppenbart, att något annat sätt för uppvärmningen än konvektionsströmmar nedifrån här måste förefinnas, ty dessa strömmar kunna själffallet ej förekomma, så länge de lägre luftlagren äro kallare än de öfre[1]).

För att bättre klargöra dessa intressanta förhållanden skola vi något närmare studera de 6 klara dagar som bilda grupp I i den tidigare sammanställningen. Vi få för den 26—28 maj och den 1—3 augusti följande medeltal af temperatur och vindstyrka enligt M, T, I och H.

---

[1]) Den i afhandlingen i fråga gifna förklaringen baserande sig på värmeledning från de varmare öfre luftlagren, kan tydligen ej alls i fråga komma, ty såsom kändt hinner värmeledningen t. ex. mot den under natten afkylda jordytan ej på 6 timmar sträcka sig högre än circa 3 ½ m. Det förefaller som om i afhandlingen här och på andra ställen i fråga om nattfrosterna värmeledningen skulle tillmätas en öfverdrifven betydelse. Beräkningen af värmeledningens effekt i ett angifvet exempel är också missvisande eller felaktig. Där beräknas nämligen (så förefaller det) att temperaturhöjningen hos ett 23.5 m mäktigt luftlager genom värmeledningen under en 6 timmar lång natt vid antagandet af en inversionsgradient om 5.6° per 23.5 m blefve 9.4°. Detta gäller emellertid tydligen ett lager om 1 cm. Är nämligen värmeledningsförmågan hos luften $= k$ ($= 0.000056$), temperaturgradienten $= \frac{t_1 - t_0}{h}$ går genom hvarje cm² på n sekunder värmemängden $k \frac{t - t_0}{h} n$. Till att höja temperaturen hos en luftpelare om h cm och basen 1 cm² med x^0 erfordras åter $x\,c\,s\,h$ värmeenheter, där s är specifika vikten ($= 0.00129$) och $c =$ specifika värmet (vid konstant vikt $= 0.238$), hvaraf $x = \frac{k}{s\,c} \frac{t - t_0}{h^2}\, n$ och för de angifna värdena på konstanterna $x = \frac{9.4}{h} = \frac{1}{250}$. Man har sålunda åtminstone skenbart framställt värmeledningens verkan 2,350 ggr för hög.

	Temperatur C⁰								Vindhastighet m. p. s.						Medelvind
	26—28 maj 1911				1—3 aug. 1911				26—28 maj 1911			1—3 aug. 1911			
	M	T	I	H	M	T	I	H	T	I	H	T	I	H	
1	6.1	12.0	11.9	11.9	12.1	16.4	17.4	17.7	0.9	3.6	3.2	0.7	3.3	**2.4**	
2	5.6	11.0	11.6	11.4	11.2	15.9	16.8	17.3	1.7	3.8	**3.3**	0.7	**3.9**	2.3	N 76 E 1.6
3	5.5	10.7	10.7*	11.1	10.5	15.5	15.6	16.7	1.7	**3.9**	3.0	**0.9**	3.8	2.0	
4	5.4*	10.2*	10.9	11.0*	10.2	15.1*	15.5*	16.2*	**1.8**	3.3	2.9	0.6	3.8	1.5*	N 40 E 1.6
5	6.9	10.5	12.0	12.1	10.5	15.3	15.9	16.4	1.2	2.9	1.5*	0.5*	2.9*	1.9	
6	11.2	12.5	14.3	14.6	14.4	16.0	17.6	18.4	0.8	2.3	1.7	0.9	3.0	1.9	S 56 E 1.0
7	15.7	16.2	**16.3**	15.8	18.0	18.1	19.8	20.4	0.7	2.3	2.0	1.2	2.9	2.5	
8	18.4	18.3	18.2	17.2	21.2	20.4	21.2	21.5	1.2	2.2*	2.0	2.0	3.1	2.6	S 42 E 0.4
9	19.9	19.8	19.0	17.2	23.3	22.3	22.8	22.6	1.5	2.5	**3.1**	2.0	3.3	2.5*	
10	21.2	20.8	19.8	18.8	24.8	23.8	**23.9**	**23.5**	1.6	3.3	3.0	1.8*	3.3*	2.7	S 13 E 2.1
11	21.7	**21.5**	20.3	19.2	25.6	**24.3**	23.7*	23.1*	2.1	3.6	2.9*	2.3	3.9	3.6	
12	21.9	21.4	**21.2**	**20.2**	25.6	24.2	24.3	23.4	2.9	3.9	2.9	3.2	4.5	**3.8**	S 8 E 3.0
1	**22.2**	**21.5**	21.1	19.5*	**25.7**	24.1	24.5	23.5	3.7	4.2	2.8*	3.3	4.7	3.5	
2	21.7	21.1	20.7	19.6	25.6	24.3	**25.3**	23.6	**4.3**	**4.5**	**3.1**	**4.1**	4.7	3.5	S 7 E 4.1
3	21.4	21.3	20.9	20.7	25.0	24.0*	25.2	**23.8**	**4.3**	4.4	3.0	3.8	**4.7**	3.3*	
4	21.4	21.4	**21.4**	**21.4**	24.4	**24.2**	25.0	23.5	4.0	4.2	2.8	3.4	4.4	**3.6**	S 10 E 3.1
5	21.3	**21.7**	21.3	21.3	24.0	24.1	24.3	23.1	3.9	4.2	**3.0**	3.1	4.2	3.4	
6	21.1	21.5	20.9	20.6	23.3	23.6	23.1	22.6	3.2	3.8	2.5	2.7	3.7	3.2	S 17 E 3.2
7	19.9	20.5	19.7	19.9	21.3	21.7	22.1	21.8	2.5	3.2	2.3	2.3	3.2*	2.9	
8	18.3	19.7	18.8	18.8	19.4	20.5	20.5	20.7	1.5	2.6*	2.1*	1.8	3.3	2.8	S 29 E 1.5
9	14.5	**18.2**	17.4	17.4	17.3	19.3	18.5	19.8	0.3	2.8	2.1	1.1	3.2	2.6	
10	11.1	17.2	16.3	16.1	15.1	18.0	18.3	19.1	0.1*	3.6	2.4	0.8	3.4	2.6	S 50 E 2.0
11	10.3	16.4	16.0	15.3	14.1	17.4	17.6	18.6	0.3	3.3	2.3	0.9	3.3	2.2	
12	8.8	14.9	14.7	14.2	13.0	16.8	17.6	17.9	0.6	3.4	2.0	0.6	3.2	2.1	S 59 E 1.2
Med.	15.5	17.5	17.3	16.9	19.0	20.2	20.7	20.6	2.0	3.4	2.4	1.9	3.7	2.8	

Innan vi gå att betrakta temperaturen, skola vi i korthet diskutera vindförhållandena. Vindstyrkan visar en karaktäristisk dubbel period, ett hufvudmaximum ungefär kl. 2 p, men ett sekundärt sådant äfven på natten c. 2—4 a. De båda minima inträffa efter soluppgång och nedgång, i medeltal c. 5—7 a och 9—10 p. Det förra är merändels något mera utprägladt. Alla 3 orterna visa samma karaktär. H företer dock afvikande från T och I ett mycket flackt och deladt maximum på dagen. Helsingfors har det lägsta dagsmaximet, Ånäs de lägsta minima och i allmänhet de lugnaste nätterna, medan Ilmala genomgående har den största vindstyrkan. Å sistnämnda ställe är anemometern tydligen också högst i förhållande till omgifningen, i Helsingfors åter lägst. Den låga nattvindstyrkan för T är synbarligen delvis en följd af den starka retardation, som det kalla luftlagret vid jordytan utöfvar. Den större amplituden hos T är åter en följd af motsvarande temperaturamplitud eller stark kontinentalitet.

Ett särskildt intresse erbjuder den dubbla dagliga perioden. En granskning af de enskilda dagarnas observationer gaf vid handen att särskildt under några ett ganska tydligt samband mellan vindriktning och styrka förekom, d. v. s. land- och sjövindföreteelser gåfvo sig till känna. Jag har på grund häraf för Ilmala för hvarannan timme beräknat vindresultanten för de betraktade 6 dagarna och är denna anförd i tabellen. Det framgår häraf att vi kl. 2 och 4 a hafva en landresultant från ENE eller NE, sedermera en vridning genom SE nära S kl. 2 p samt på e. m. en vridning tillbaka. I genomsnitt för dygnet resulterar en medelvind S 30 E. Eliminerar man denna, framgår land- och sjövindvexlingen tydligare, den förra från N à NE från 8 p till 9 a, starkast utvecklad kl. 2 a, den senare åter från S à SW mellan 9 a och 8 p, tydligast kl. 2 p.

Jag har redan tidigare [1]) funnit antydningar till en dubbel period hos vindstyrkan i Helsingfors samt såsom en sannolik orsak härtill under lugna sommardagar anfört land- och sjö-

[1]) Öfversigt af Finska Vet.-Soc:s förh. XLIV 1905—1906 N:o 18 s. 47.

vindföreteelsen. Ehuru andra orsaker kunna finnas [1]) se vi dock i det betraktade fallet, att nämnda orsak synbarligen är den bestämmande. Vindstyrkans maximum på natten är ett uttryck för landvindens största intensitet. Maximet på dagen är ett sjövindsmaximum, som dock främst genom det vertikala luftutbytet enligt den Espy-Köppenska teorin får en så betydande intensitet. Minimen på morgon och kväll beteckna åter de tidpunkter, då vindombyte eger rum. Ehuru på sidan om ämnet vill jag i detta sammanhang uppmärksamgöra på den förskjutning, som särskildt morgonextremerna undergå å de olika orterna. De synas visa att landvindens olika faser inträda c. 2 timmar tidigare vid kusten än i det inre landet c. 15 km från kusten. Detta står äfven i öfverensstämmelse med de större gradienter man kan antaga för kusten, medan beträffande sjövinden allmänt erhållits ett fortskridande från hafvet mot kusten [2]). Någon tydlig motsvarande försening af sjövindsmaximet från kusten inåt landet, kan man ej i våra medeltal konstatera, troligen emedan detta maximum mera beror af jordytans uppvärmning än af sjövinden eller temperatur- och tryckdifferenser mellan land och haf.

Vi öfvergå att betrakta temperaturförhållandena i syfte att förklara den förut nämnda förändringen med höjden i Ånäs. Börja vi med den varmare tiden af dygnet, då förhållandena äro lättare förklarade, finna vi att från kl. 8 a till 4 p M är högre än T, i maj högst 0.7, men i augusti nästan hela tiden $>$1.0°, kl. 1 p t. o. m. 1.6°. I allmänhet är också T högre än I och H, men under 1—3 augusti dock merändels något lägre än I. Helsingfors-värdena H skulle f. ö. framstå mera afgjordt lägre än öfriga, om man toge felen i betraktande, t. ex. reducerade till hyddan i Kaisaniemi park. Hafsluften är m. a. o. på dagen kyligare än inlandsluften. Tydligen ger sig denna luft delvis ännu i Ånäshyddan T sig tillkänna genom sjövindens inflytande. T vore sålunda afkyld

---

[1]) Jfr. Hellmann i Sitzungsber. d. K. Pr. Akad. d. Wiss. 1914 XIII s. 437.

[2]) Jfr.: Grenander, S. Über das Erscheinen der Seebrise an der schwedischen Ostküste. Uppsala 1912 s. 76.

genom denna allmänna luftström och mindre påverkad af den undertill befintliga luften (M). Detta beror synbarligen på den olika vindstyrkan vid M och T. Några mätningar vid M förefinnas ej, men en väsentlig skillnad är antaglig på grund af den starka friktionen invid marken. Så har t. ex. Hellmann (l. c. s. 425) funnit att å en mycket öppen slätt (vid Telefunkenstationen i Nauen) vindstyrkan under sommarmiddagar på 2 meters höjd öfver marken är circa 70 % af den på 32 meters höjd. Knoch[1]) fann i Potsdam att ventilationen af termometerhyddan å en skyddad plats, den s. k. observationsängen därstädes, var endast 29 % af den för en 32 m högre tornhydda. Tager man medeltalet häraf och antager vindstyrkan å Ånäs vid marken (M) vara ungefär hälften af den i tornet, kommer man troligen ganska nära det rätta. Det är därför tydligt, att den undre luften närmare marken ej skall förmå i tillräcklig grad genom konvektionsströmmar uppvärma de mäktigare och svalare luftmassor, som hastigt gå fram å tornets nivå. Likaså kan man förstå, att den öfre luftströmmen lemnar den lägre belägna tröga luften relativt oberörd. På detta sätt kunna de stora temperaturgradienterna på dagen, ofta öfverstigande det vanliga teoretiska maximet 0.03 per meter, finna sin förklaring.

Detta sätt att förklara företeelsen är f. ö. redan antydd i den publikation, där Ånäs-observationerna framföras, i det att å s. 87 säges: »Orsaken måste sökas däri, att det närmast marken liggande luftlagret genom jordytans ojämnhet, särskildt genom samlingar af träd och buskar hindras att blanda sig med den öfver trädtopparna framilande luftmassan.» Att denna luftmassa har samma temperaturkaraktär som den å de närmare kusten belägna orterna har framgått af jämförelserna i det föregående. Att I-värdena i augusti visa sig något högre än T behöfver ej anses vara någon motsägelse, ty berget, där Ilmala observatorium står, är säkert en betydande värmefaktor medan T mera är att betrakta såsom en fri punkt i atmosfären. Tänkte man sig I såsom en dylik fri punkt, d. v. s. berget elimineradt, skulle man

[1]) Abhandl. des K. Preuss. Meteor. Instituts Bd. III. N:o 2. Berlin, 1909. S. 5.

helt säkert få en betydligt lägre temperatur, troligen äfven lägre än i tornet T.

Ett ganska tydligt bevis för att luften vid M och T har en helt olika och ganska oberoende termisk karaktär, medan luften vid T, I och H är nära befryndad, synes ligga i temperaturmaximets karaktär å de skilda platserna. För både H, I och T finna vi nämligen tudelade maxima och båda synas infalla något tidigare för H och I än för T. Mellan desamma förflyter 4 à 5 timmar, under hvilka en svag temperaturdepression förmärkes. Däremot visar M endast ett enkelt och ganska utpräglad maximum kl. 1 p. Det nära inbördes beroendet mellan T, I och H är sålunda i ögonen fallande, luftens särställning vid M likaså.

En annan fråga är den, huru det klufna temperaturmaximet åstadkommes. Jag har tidigare[1]) påpekat, att genom vexlingar i strålningsfel hos termometerhyddan i Helsingfors förorsakas en temperatursänkning vid den vanliga tiden för temperaturmaximet, men att detta främst eger rum under vår och höst. Samtidigt framhölls emellertid, att en naturlig orsak till att temperaturmaximet i Helsingfors visar sig mycket flackt eller afstympadt kan bl. a. sökas i land- och sjövindföreteelsen. Det torde ej heller kunna finnas någon annan förklaring till temperaturkurvans nedtryckning både för H, I och T. Ungefär samtidigt med denna depression visar nämligen vindstyrkan sitt hufvudmaximum, sjövinden sin största intensitet. Ett samband mellan de smärre variationerna i vindstyrka och temperatur i Helsingfors synes äfven kunna spåras, så att maximum hos det ena elementet motsvaras af ett minimum i det andra och tvärtom.

Under den öfriga delen af dygnet, från kl. 5 p t. o. m. 7 a har man i Ånäs en inversion, som midnattstiden når en mycket betydande styrka om 5—6°. Det är uppenbart att den starka afkylningen af luften invid marken uppkommer på vanligt sätt, stark värmeutstrålning från jordytan samt ledning och strålning mot denna från de lägsta luftlagren.

---

[1]) Meteorol. Jahrbuch für Finnland 1901. Beilage II. s 16. Helsingfors 1906.

Den stora stagnationen är vidare en viktig faktor. Då vindstyrkan i tornet merändels endast är 0—1 m, eger nära marken helt säkert absolut vindstilla rum. Då denna starka stagnation till stor del också kan betraktas såsom en följd af den intensiva afkylningen, blir väl en ovanligt stark utstrålning den egentliga orsaken. Luften måste sålunda här vara synnerligen diaterman för de från marken utstrålande mörka värmestrålarna. Det är vattenångan i luften som i främsta rummet bestämmer transparensen i detta afseende. I flere föregående arbeten har jag sökt visa att sjunkande luftströmmar med åtföljande uppvärmning och uttorkning, främst af högre luftlager, synas vara en hufvudorsak till stor transparens och stark strålning. De omständigheter, som tala för, att dylik nedåtriktad luftrörelse äfven under ifrågavarande nätter gjorde sig gällande, äro följande.

Redan allmänt äro klara kvällar och nätter utmärkta af en dylik vertikal rörelse, emedan de lägre luftlagren afkylas och sammandragas, så att äfven de ofvanliggande måste sjunka nedåt. Därigenom upplösas på aftonen alla de kondensationsprodukter, som bildats genom uppstigande luftströmmar på dagen och det allmänna molnighetsminimet på kvällen får sin förklaring. R e g e r[1]) har funnit och till samma orsak hänfört ett andra maximum under natten hos temperaturen i öfre luftlager. Sjunkande luft i högre lager, den normala »höjdfön» är vidare såsom bekant allmän i ett barometermaximum. Dylika om öfver 770 mm:s höjd funnos också både i slutet af maj och början af augusti öfver S-Finland. Slutligen har ju visats att landvind förekom under natten och en dylik måste ju alltid medföra luft från högre lager på grund af den vertikala cirkulationen, särskildt i trakter där landgränsen för denna vind kan antagas förefinnas. Synbarligen ligger Ånäs ungefär vid denna gräns. Vinden är nämligen såsom synes enligt tornobservationerna T mycket svag på natten, i medeltal med circa $^1/_4$ af vindstyrkan å Ilmala. Likväl ser man det nattmaximum, som visats vara ett uttryck för landvindarna, ganska tydligt

[1]) Die Arbeiten des K. Pr. Aeron. Observatoriums bei L i n d e n b e r g im Jahre 1912. Braunschweig 1913, s. 229.

framträda äfven å Ånäs. Den nedåtriktade grenen i den vertikala hvirfveln medför ökad rörelseenergi till T, möjligen endast genom friktion mellan de skilda luftlagren. Möjligt är att någon del af den sjunkande luftströmmen kan tränga ned ända till T och bidraga till den relativt höga temperaturen därstädes [1]), om ock ej någon temperaturstegring blir synlig. Temperaturen sjunker regelbundet ända till soluppgången, likväl ej nämnvärdt lägre än å Ilmala, ehuru man nästan skulle vänta detta på grund af den uppenbart stora värmeutstrålningen mot den starkt afkylda luften och marken nedanför tornet. Det är dock äfven bergets afkylning, som är en väsentlig orsak till den i jämförelse med T låga nattemperaturen å Ilmala.

Det återstår att närmare betrakta den senaste delen af inversionen, den efter soluppgången och temperaturminimet. Inversionen fortbestår ännu circa 4 timmar efter denna tidpunkt, och såsom redan påpekats är det märkliga härvid att temperaturen i tornet T under denna tid stiger väsentligt, under de klara majdagarna närmare 8°. Orsaken till denna temperaturstegring är ej utan vidare klar. Vanlig värmekonvektion från marken, såsom senare på dagen, kan man ej hafva, så länge de undre luftlagren äro kallare. Ej heller kan det blifva fråga om direkt uppvärmning genom solstrålning, ty på flere sätt har framgått, att en dylik uppvärmning är mycket mindre än talen ofvan utvisa, circa 0.1° per timme [2]). Hamberg, som mig veterligen varit den ende, hvilken sökt förklara denna företeelse, antager, att det är från solen instråladt och från jordytan reflekteradt värme, som särskildt vattenångan absorberar. Emellertid är tydligen luftens absorptionsförmåga också för reflekterade strålar lika ringa som för direkta solstrålar. Möjligen åsyftas dock af jordytan absorberadt värme, som återsändes i form af mörka värmestrålar med lång våglängd. Dessa absorberas nu väsentligt lättare. Men en uppvärmning på detta sätt förutsätter att marken är varmare än luften. Detta kan ej här utredas, emedan data öfver jordytans temperatur ej

[1]) Härom kunde fuktighetsobservationer gifva närmare besked.

[2]) Jfr.: t. ex. Hanns lärobok, tredje upplagan s. 67.

föreligga. Senare skola vi återkomma härtill, då några andra undersökningar i frågan diskuteras.

Men oberoende häraf kunna vi redan här enligt de allmänna lagarna för markens och luftens afkylning finna de orsaker, som jag ansett vara sannolikast vid i ifrågavarande temperaturstegring före inversionens upphörande. Det förefaller nämligen på allt, såsom vore denna uppvärmning egentlig att fatta såsom en negativ afkylning. Vi veta ju att luftens afkylning på natten försiggår sålunda, att marken starkt strålar ut sitt värme mot den kalla världsrymden, hvarvid åter det allra närmaste luftlagret låt oss säga om 1 m:s mäktighet afkyles genom ledning och strålning, något högre belägna luftlager åter nästan enbart genom strålning mot marken och de undre luftlagren. Äfven strålar luften direkte värme mot världsrymden, men är af allt att döma dock strålningen mot marken, så snart denna blifvit väsentligt kallare, den viktigaste faktorn. I stället för det bortförda värmet, tillföres emellertid nytt värme från den varmare omgifningen, alltså åter främst genom strålning. Från andra afkylnings- och uppvärmningsfaktorer, såsom luftblandning, afdunstning och kondensation m. m. kan man i detta sammanhang frånse. Nu blir afkylningens storlek synbarligen beroende på differensen mellan det bortstrålande och tillstrålande värmet. Denna värmeförflyttning är enligt vanliga regler för värmestrålning och Newtons afsvalningslag, direkt beroende af temperaturdifferensen mellan de på hvarandra verkande kropparna. I detta fall är alltså den termiska höjdgradienten närmast bestämmande. Förändras gradienten, antingen den uppåt eller den nedåt, så bör äfven en viss förändring i afkylning ega rum. Minskas den undre gradienten genom att jordytan uppvärmes och bibehålles den öfre oförändrad, så minskas utstrålningen mot marken, medan instrålningen hålles konstant och följden måste blifva att afkylningen minskas eller öfvergå till uppvärmning, så snart värmetillförseln blir större än värmeförlusten. På detta sätt synes mig en temperaturstegring trots förekomsten af inversion närmast kunna förklaras.

Ett sätt för värmetillförsel, som också kunde ifrågakomma är det genom luftströmmar. Sjunkande sådana torde ej kunna påtänkas, ty det finnes ej någon särskild anledning till dylika vid i fråga varande tidpunkt och den svaga vindstyrkan tyder ej heller härpå. Möjligen kunde denna svaga vind dock vara tillräcklig att hemta varmare luft från omgifningen. Frågan är då, om dylik finnes på nära håll. Vi se att temperaturen å Ilmala vid ifrågavarande tid är något, tidtals närmare 2° varmare än samtidigt vid T. Här är det själffallet det genom insolation uppvärmda berget, som på vanligt sätt meddelar värme. Äfven betydligt närmare Ånäs finnas högre platser, där luften kan vara närmelsevis lika uppvärmd som å Ilmala. Dessutom kan det ifrågasättas, om ej luften öfver skogarna uppvärmes ungefär lika hastigt. Där är ju nattminimet synbarligen betydligt högre än å de fria fälten och någon nämnvärd inversion torde ej förefinnas [1]). Trädens kronor erbjuda också ytor, som relativt snabbt kunna uppvärmas af snedt infallande solstrålar. Jag har äfven å annat ställe påpekat uppvärmningsföreteelser på våren vid snötäckt mark, som synas tyda på skogen såsom emottagare och afgifvare af solvärme [2]). Öfver hufvud skulle på detta sätt temperaturen T äfven nu liksom under öfriga tider af dygnet vara ett uttryck för den allmänna omgifningens temperaturförhållanden samt i mindre grad vara påverkad af den lokalt afkylda luften å fältet under tornet.

Det är för öfrigt sannolikt, att i insolationsperiodens början anledning till luftströmmar ges genom att olika delar af jordytan uppvärmas olika, hvarvid äfven rubbningar i de bariska nivåytorna samt tryckdifferenser uppkomma. På samma sätt som vid den s. k. dalvindens uppkomst måste dessa liktrycksytor höjas öfver uppvärmda lågt liggande trakter, hvarigenom vissa kallare luftlager kunna afrinna och ersättas af varmare. Emellertid kvarstå vid detta liksom i öfriga sätt att förklara företeelsen ännu vissa oklara punkter. Bl. a. motsäger här liksom tidigare den svaga och

[1]) Jfr. t. ex. Homéns nattfroststudier.

[2]) Geogr. föreningens tidskrift Terra 1916. Särtryck.

delvis aftagande vinden dessa antaganden. Under flere dagar fann man sålunda vindstilla under inversionens senaste del. Så t. ex. hade man vindstyrkan = 0 den 26 maj kl. 3—7 a och likväl steg temperaturen T från kl. 4 till 7 6.3°. I sådana fall ser det verkligen ut såsom om någon slags strålningsverkan vore den enda möjliga förklaringen. Det skulle emellertid erfordras ett mera omfattande observationsmaterial för att man säkert skall kunna angifva, hvilken af här diskuterade uppvärmningsorsaker är verksam.

Vi skola dock ännu gå att ur litteraturen framdraga en del observationsresultat, som kunna hafva intresse, då det gäller att bestyrka och klargöra ofvan påpekade egendomligheter i de understa luftlagrens värmeförhållanden.

Temperaturförändringen med höjden enligt andra undersökningar.

Det är af intresse att se, i hvilken mån de i det föregående diskuterade egenskaperna hos temperaturens förändring med höjden, återfinnas i tidigare undersökningar häröfver. Särskildt vill jag härvid referera några sådana, som hänföra sig till den sist behandlade frågan om inversionens fortbestånd efter temperaturminimet på morgonen.

De, som först funnit lagarna för temperaturens förändring med höjden nära jordytan, äro såsom kändt Pictet[1]) och Six[2]). Den förre fann bl. a. redan att temperaturen mellan 5 och 75 fots höjd från något före solnedgången till 2 à 2½ timme efter soluppgången under klara dagar tilltog med höjden, under den öfriga tiden aftog med höjden. Wild[3]) har emellertid senare framhållit att Pictets observationer ej voro fullt tillförlitliga, emedan den öfre termometern var utsatt för solstrålning, inversionen härigenom alltså för långvarig.

---

[1]) Essais de Physique T. 1 p. 171. Geneve 1710.

[2]) Philosoph. Transactions for 1784 p. 428. London 1786.

[3]) Repertorium für Meteor. T. V, N:o 2. St. Petersburg 187.

En af de första, som efter Pictet studerade temperaturförändringen nära marken var Hällström som i Åbo på samma sätt som Six i Canterbury utförde observationer i ett kyrktorn under tiden 1825 april—1827 juni. Observationerna gjordes troligen mest kl. 9—10 a vid marken och på 3 särskilda höjder 38, 62 och 77 meter [1]). Ur desamma har jag beräknat följande medeltal för årstider och år:

	Vinter	Vår	Sommar	Höst	År
Antal obs.	55	160	148	83	446
0—38 m	— 0.04	0.02	0.21	— 0.06	0.03
0—62 m	0.30	0.25	0.21	0.32	0.27
0—77 m	0.24	0.71	0.90	0.45	0.58
—»— per 100 m . .	0.31	0.92	1.17	0.59	0.75
Ilmala 48—500 m . .	0.40	0.84	1.04	0.80	0.77

Dessa torde vara de äldsta observationer, med hvilka den årliga gången af den termiska höjdgradienten redan i det väsentliga riktigt framgått. Närmast jordytan framgick under vinter och höst en inversion och öfver hufvud är temperaturens aftagande med höjden minst på vintern och störst på sommaren, i medeltal för år 0.75° per 100 m. I och för jämförelse har jag anfört medeltal, som jag beräknat ur de under åren 1911—1914 utförda drakförsöken å Ilmala i Fredriksberg. Öfverensstämmelsen med Hällströms värden är sålunda öfverraskande stor. Däremot synas särskildt de å 62 meters höjd funna värdena mindre tillförlitliga.

I Pulkova utfördes under åren 1872—1874 jämförande mätningar af lufttemperaturen å 1.9, 15.9 och 26.3 meters höjd. Wild har publicerat och sammanställt dessa och man finner enligt honom följande medelförändring i 0.01°.

[1]) I Hällströms originala observationer, som förvaras å Universitetsbiblioteket i Helsingfors, finnas vissa höjduppgifter anförda, men ej direkte för de platser, där termometrarna voro anbragta. Dessa ofvan anförda approximativa termometerhöjder har Magister S. Dahlström benäget härledt ur Hällströms uppgifter och äldre handlingar rörande Åbo domkyrka.

Temperaturens förändring med höjden i Pulkova, i $0^{0}.01$ C.

Höjd-intervall m	Tid	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	X—IV	V—IX
1.9—15.9	8 a	—	—	—	—	32	39	26	28	13	8	—	—	—	24
	1 p	—8	—21	—20	16	49	52	47	44	35	16	4	—14	—7	41
	8 p	—	—	—	—	—12	—17	—29	—50	—39	—25	—	—	—	—28
1.9—26.3	8	—	—	—	—	44	56	40	39	8	—1	—	—	—	31
	1 p	—4	—18	—26	20	53	46	50	41	38	20	6	—16	—6	41
	8 p	—	—	—	—	—27	—34	—49	—78	—57	—44	—	—	—	—48
15.9—26.3	8 a	—	—	—	—	12	17	14	11	—5	—9	—	—	—	7
	1 p	4	3	—6	4	4	—6	3	—3	3	4	2	—2	1	1
	8 p	—	—	—	—	—15	—17	—20	—28	—18	—19	—	—	—	—20

Under sommarhalfåret aftager temperaturen med höjden på morgon och middag, medan på kvällen inversion eger rum. Under vinterhalfåret hafva observationer utförts endast kl. 1 p och gifva dessa under december till mars en svag inversion tillkänna. Synbarligen förefinnes då alltså inversion under hela dagens lopp. Detta visar att atmosfären under vintern och ännu i mars afkyles genom jordytans inflytande. Den

[1]) I Repertorium für Meteor. T. V. N:o 2.

dagliga period, som temperaturen har, måste sålunda bero af andra faktorer än de vanliga, värmeledning och konvektionsströmmar.

Af intresse att referera äro vidare H a m b e r g s[1]) undersökningar af temperatur och fuktighet under klara sommarnätter. En sammanställning af temperaturdifferenser mellan jordytan (0.06 m) och 1.2 resp. 6.3 meters höjd ger följande tabell:

Höjd i m	5.30 p	6	7	8	9	10	11	12
0.06—1.2	—1.0	—1.0	—0.9	—0.8	—0.9	—0.8	—0.8	—0.7
1.2 —6.3	0.4	0.1	—0.2	—0.6	—1.0	—1.0	—1.1	—1.2
0.06—6.3	—0.6	—0.9	—1.1	—1.4	—1.9	—1.8	—1.9	—1.9

Höjd i m	1 a	2	3	4	5	6	8	10 a	1 p
0.06—1.2	—1.1	—0.7	—0.5	—0.4	—0.8	—0.6	—1.4	—1.8	—1.0
1.2 —6.3	—1.1	—1.0	—0.8	—1.2	—1.1	—0.1	0.9	0.1	2.2
0.06—6.3	—2.2	—1.7	—1.3	—1.6	—1.9	—0.7	—0.5	—1.7	1.2

En betydande inversion, som fortgick hela dagen förekom sålunda inom det första meterskiktet. I genomsnitt för dygnet blef inversionen här 1° och egendomligt nog minst 0.5° ungefär vid soluppgången, störst åter på dagen c. 1.5°. Mera naturliga voro gradienterna inom det följande lagret från 1 till 6 m, där inversionen fortgick halfva dygnet från 6 p till 6 a, merändels med konstant intensitet, per meter betydligt mindre än närmast marken. Då temperaturminimet på marken inträffade kl. 3 a, å 6 m:s höjd 1 timme senare, framgick det af H a m b e r g särskildt också påpekade faktum att temperaturen hos luften på morgonen stiger, innan inversionen upphör. Till kl. 6 a hade temperaturen

[1]) Acta Societatis Reg. Societatis scient. Uppsaliensis. Upsala 1879. Ser. III. Vol. 10.

på marken stigit 5.8, på 6 m:s höjd 5.4 till 10 a åter resp. 14.8 resp. 15.4°. Detta vill Hamberg, såsom ofvan framhållits, anse vara en direkt verkan af solstrålarna och deras reflex från marken. Emellertid förefaller det särskildt af de onaturliga värdena vid högt solstånd, som om störande inflytanden gjort sig gällande. Termometrarna voro troligen ofullständigt och i olika grad skyddade genom de använda pappers- och träskärmarna.

En större beviskraft måste man gifva Homéns likartade mätningar år 1893 öfver en kärräng i Karislojo, emedan härvid Assmanns psychrometer användes. Jag vill anföra medeltal för 3 merändels klara dagar den 11—13 augusti. Temperaturen i gräset, 0 m, anföres direkte, den a 1, 2, 5 och 10 meters höjd i afvikelser härifrån. Dessutom anföres i dylika afvikelser äfven den samtidiga lufttemperaturen å 2 m:s höjd å Wikkarais närmare 2 km från den förra platsen samt likaså afvikelserna hos termometrar, som antingen lågo fritt på marken eller med kulorna till hälften inbäddade i densamma, detta åter för alla de 3 undersökta jordslagen, kärret, sandmon och granithällen.

		3 a	4	5	6	7	8	10 a	12	2 p	4	6	8	10	12 p	Med.
Ass-mann	0 m	2.7	1.6	3.1	8.9	13.5	16.7	20.0	20.9	22.1	21.1	17.4	11.6	7.1	4.6	12.9
	1 »	1.3	1.5	—0.1	—0.6	—1.2	—2.2*	—1.7	—1.2	—1.7	—0.8	0.9	**2.4**	1.6	1.4	0.1
	2 »	1.8	2.2	0.5	—0.8	—1.5	—2.3*	—2.0	—1.4	—2.0	—1.0	1.2	**2.6**	2.1	1.8	0.2
	5 »	3.1	3.6	1.8	—0.7	—1.6	—2.7*	—2.3	—1.6	—2.3	—1.1	1.3	**3.7**	3.6	3.1	0.6
	10 »	4.7	**5.5**	3.9	—0.4	—1.6	—2.9*	—2.4	—1.7	—2.3	—1.2	1.1	4.2	5.1	4.3	1.2

		3 a	4	5	6	7	8	10 a	12	2 p	4	6	8	10	12 p	Med.
Vikkarais 2 m		6.5	**7.1**	5.8	2.6	0.2	—0.8	—1.4*	—1.2	1.1	0.0	1.8	4.5	5.3	5.2	2.3
På jord-ytan	kärr	—0.1	0.3	0.0	0.5	0.8	2.5	5.4	4.9	**8.6**	2.7	—1.4	—2.2	—0.9	—0.1	1.7
	sandmo	3.2	4.3	4.2	6.0	5.4	6.2	11.4	8.9	**12.2**	3.7	3.9	0.4*	1.4*	1.7	5.2
	granithäll	10.1	**10.6**	9.3	4.8	2.4	2.9	5.0	5.5	7.6	5.9	7.4	6.8	8.3	8.7	6.9
I jord-ytan	kärr	4.2	**4.5**	3.3	1.1	0.0	—0.2*	1.6	0.3	**2.4**	0.6	0.1*	1.8	2.7	3.4	1.8
	sandmo	4.4	**5.4**	4.4	4.1*	5.2	5.8	8.5	3.1	**14.1**	4.6	4.8	1.3*	2.4	2.9	5.8
	granithäll	12.1	**12.6**	11.1	5.8	1.9*	2.1	4.9	6.9	9.3	8.3	9.0	8.8	10.5	10.8	8.4

[1]) Acta Societatis Scient. Fennicae T. XXIII N:o 3. Helsingfors 1897 s. 93.

Häraf framgår, att en betydande inversion eger rum mellan marken och 10 meters höjd ungefär från 5 p till 5—6 a. Den uppgår under större delen af tiden till 4 à 5.5° per 10 m, alltså ännu starkare än den å Ånäs. Likväl synes att den största förändringen, 1.5—2.5°, eger rum redan i det närmast jordytan befintliga lagret till 1 m:s höjd. Men ännu mellan 2 och 10 m har man från 10 p till 5 a 2.5—3.5° hvilket reduceradt till Ånäs-tornets höjd blefve 7.5—10°. En i gräset på kärrängen 50 m från platsen, där Assmann observerades, utsatt termometer visade såsom synes genast i början af inversionen 1—2° lägre temperatur än Assmann i gräset. Detta var tydligen en verkan af den starka utstrålningen från marken och den oskyddade termometern. Från midnatt till kl. 5 a hålla sig dessa termometrar ungefär alldeles lika, hvilket väl måste tydas så, att jordytan är lika varm eller något varmare än luften i gräset. Ty den fria jordtermometern borde ju redan genom strålning visa något lägre temperatur än Assmann. Synbarligen försiggår här såsom vanligt den starkaste värmeutstrålningen från gräset, och dessutom börjar väl den inre jordvärmen mera verka på yttermometern.

Vid soluppgången kl. 4 a visa termometrarna på kärret i gräset den lägsta temperaturen hos jordytan och luften. Till kl. 5 stiger temperaturen där öfver 1°. Kylan kvarblifver emellertid i något högre luftlager, så att från 1—10 m:s höjd minimivärdet uppnås först närmare 5 a. Följden är att inversionen upphör närmast marken, medan mellan å 1 och 10 m:s höjd ännu förefinnes en sådan, lika stark som förut. Under följande timme stiger temperaturen emellertid i alla lager, på marken 6.3, i luften i gräset 5.8, på 1 m:s höjd 5.3, på 2 m 4.5 på 5 m 3.3 och på 10 m endast 1.5°. En inversion om 0.4° förefinnes dock ännu mellan 2 och 10 m. Någon värmekonvektion kan således ej ännu hafva gifvit sig till känna på den högsta nivån. Då emellertid den viktigaste afkylande faktorn nu väsentligt minskats i intensitet och kl. 6 redan förbytts till uppvärmande, i det marken är circa 1° varmare än luften på 10 m:s höjd, måste temperaturen i alla lager stiga, i det lägsta lagret till 2 m redan genom

ledning och konvektion, i de högre lagren genom upphäfd utstrålning vid oförändrad eller ökad värmetillförsel.

Mellan 5 och 10 m synes ännu kl. 7 a isotermi ega rum, men därefter har man i alla lager det vanliga aftagandet med höjden. Denna temperaturförändring är åter liksom på natten störst invid jordytan. Mellan 8 a och 2 p står termometern på marken 5.4° högre än Assmann i gräset, delvis troligen genom strålningsfel, dels dock genom jordytans höga värme, hvilket äfven framgår af den nästan lika varma, i marken delvis nedsänkta termometern. På den första metern aftager temperaturen därför under samma tid i medeltal 1.7°, på den följande 0.2, på 3-meters intervallen 0.3° och på den sista 5 meters distansen endast 0.1°. Detta förhållande fortfar till circa 5 p, då inversionen åter begynner tack vare den starka utstrålningen och afkylningen vid marken.

I medeltal för dygnet blir inversion rådande åtminstone ända till 10 m:s höjd. Temperaturen tilltager ganska proportionellt med höjden 0.1° per meter. Ett kärr verkar sålunda afkylande på luften till denna höjd.

Jämför man temperaturen vid Vikkarais med den öfver kärret finner man den förra genomgående vara högre, om man frånser från lufttemperaturen i gräset på dagen. Den är på 2 meters höjd vid Vikkarais i medeltal ännu 1° högre än på 10 meters höjd öfver kärret. Mest är denna differens ganska konstant 1—2°, hvilket skulle tyda på en viss kommunikation mellan dessa eller lika beskaffade luftkvantiteter. Afståndet mellan dessa punkter var ju visserligen närmare 2 km, men också närmare Mustakorpi kärr funnos torrare och högre platser, där temperaturen sannolikt var likartad med den vid Vikkarais. Något mindre differenser om endast 0.2 à 0.3° förekommo kl. 8—10 p och berodde detta möjligen därpå, att utstrålningen vid denna tid var störst (se termometrarna på marken) och själffallet mera paverkade den närmare marken befintliga luften å Vikkarais.

Man finner i många afseenden en stor analogi mellan resultaten från Karislojo och Anäs. Bade inversion på natten och temperaturens positiva gradient på dagen äro af

samma storleksordning, i medeltal för dygnet resulterar en betydande inversion och denna fortgår väl ungefär lika länge, om man tager de för orterna olika observationsnivåerna i betraktande. Sannolikt hade nämligen Homén ännu kl. 7 a (möjligen ännu 8 a) fått en inversion i lagren öfver 10 m, om observationer där utförts. Orsakerna till respektive termiska förhållanden äro väl i stort sedt därför också desamma å de båda orterna. Å båda orterna har man att göra med platser som äro lägre och kallare än omgifningen. Också å Ånäs finnas ju kärr i närheten, och där är ju såsom nämnts temperaturen i den närbelägna norra hyddan ännu lägre än vid tornet. Att höjdgradienterna blifvit så stora, beror väl i båda fallen på stor transparens och utstrålning, härför gynnsam lokalitet och de öfre lagrens större rörelsefrihet och kommunikation med den termiskt olika omgifningen. På dylika omständigheter beror väl bl. a. den ovanligt stora gradienten mellan luften i gräset och genast ofvanför densamma enligt Homéns mätningar.

I detta sammanhang vill jag ännu påpeka att den ofvan angifna förklaringen till det faktum, att temperaturen stiger på morgonen väsentligt innan inversionen upphör, är fullkomligt densamma, som man ansett vara självfallen, då det gällt t. ex. den allmänt kända företeelsen att hastigt uppträdande moln under en därförinnan klar natt medför en temperaturstegring[1]). Här är det ju säkert ej någon direkt eller indirekt insolationsverkan, såsom Hamberg velat se i den förra företeelsen, utan har man synbarligen i det ena som andra fallet att göra med verkan af uteblifven utstrålning.

Vi skola emellertid ännu gå att i korthet referera ett par andra undersökningar i frågan om temperaturförändringen med höjden nära jordytan. Tvenne af de fullständigaste i

[1]) Se t. ex. den 26—27 augusti 1880 i Homéns första nattfroststudie i Bidrag till kännedom af Finl. natur o. folk. H. 40 s. 13.

detta afseende äro de för Potsdam och Paris. De förra hafva här bl. a. därför ett större intresse, emedan höjderna äro ganska lika dem å Ånäs, ty jämförelsen gäller en engelsk hydda å normal höjd, 2 m öfver marken, den s. k. »observationsängen» i Potsdam, samt en annan dylik, 32 m högre belägen å observatoriets tornplatform. Enligt 12-åriga data, beräknade af Knoch[1]), har jag nedan sammanställt vissa uppgifter för årstider och år.

		Vinter	Vår	Sommar	Höst	År
a) Största aftag. med höjden .	C°	+0.47	+1.13	+1.33	+0.81	+0.93
b) » » » » .	tid	12 a	11.5 a	12 a	12 a	12 a
c) » tilltag. » » .	C°	—0.29	—0.66	—1.20	—0.79	—0.68
d) » » » » .	tid	6 p	10 p	9 p	7 p	9 p
e) Tiden för minimum . . .	2 m	6.7 a	5.2 a	4.5 a	6.2 a	4.8 a
f) » » » . . .	34 »	7.2 a	5.6 a	5.0 a	6.6 a	5.4 a
g) » » maximum . . .	2 »	1.8 p	2.7 p	2.4 p	1.9 p	2.2 p
h) » » » . . .	34 »	2.4 p	3.5 p	3.5 p	2.6 p	2.8 p
i) Inversionen börjar. . . .		3.6 p	6.1 p	5.9 p	3.9 p	5.2 p
k) » slutar. . . .		9.1 a	6.9 a	6.1 a	8.2 a	7.0 a
f—e		0.5	0.4	0.5	0.4	0.6
h—g		0.6	0.8	1.1	0.7	0.6
k—f		1.9	1.3	1.1	1.6	1.6
Medeltemperatur.	34–2 m	0.07	—0.11	— 0.02	0.17	0.03

Temperaturens förändring med höjden är störst på sommaren och är då vid middag 1.3° aftagande, något efter solnedgången åter 1.2° tilltagande per 32 m. Såväl maximet som minimet försenas ½ à 1 timme med höjden. Inversionen fortfar äfven här 1—2 timmar, efter det temperaturen i tornet antagit sitt minimum för dygnet. Åtminstone kvalitativt äro resultaten lika med dem vi förut betraktat. Inversionen på natten är dock betydligt svagare, hvilket är lätt

[1]) Abhandlungen des Königl. Preuss. Meteor. Instituts. Bd. III N:o 2 Berlin 1909.

förklarligt. För det första hafva vi här allmänna genomsnittstal, medan i de tidigare fallen mest endast betraktats klara sommardagar. Dessutom äro de klimatiska förhållandena redan på grund af latitudsdifferensen väsentligt olika. Bl. a. beror väl härpå den väsentliga olikheten mellan resultaten för vintermiddagar i Pulkova och Potsdam. Dessutom är det att märka att, om också olikheten mellan den af skog omgifna observationsängen och tornet i fråga om naturlig ventilation är den vanliga och analog med den t. ex. å Ånäs, så har man en särskildt för afkylning och inversionsutbildning mycket viktig olikhet däri, att Potsdam-observatoriet ligger på en betydande höjd, 50 m öfver den närbelägna Havelsjön.

Ehuru de inversionsföreteelser, som här gifva sig tillkänna liksom alla jordyteinversioner närmast äro att förklara såsom produkter af utstrålningen, så visa dock de af Knoch anförda fuktighetsobservationerna samt särskildt nagra enskilda typiska exempel han anför, att man här äfven delvis har att göra med betydande dynamiska verkningar af sjunkande luftströmmar på det sätt som jag i tidigare arbeten sökt ådagalägga. I ett enstaka fall, en stormby, tager Knoch denna förklaring till hjälp, men synbarligen kunde de flesta andra exempel med hastiga temperaturstegringar, fuktighetsminskning vid stark inversion förklaras på samma sätt.

Ur resultaten från de kända Eifeltornobservationerna, bearbetade af Angot[1]), vill jag endast relatera ett par omständigheter. Vid jämförelse med Parc Saint-Maur såsom basisstation framgick, att en inversion af regelrätt art existerar, något försenad jämförd med solens upp- och nedgång. På dagen är åter temperaturaftagandet med höjden nära den teoretiska adiabatiska gradienten. Synnerligen upplysande och intressanta äro speciellt tvenne isopletframställningar i Angots arbete (s. 157), som visa att inversionen under vintern (dec.—jan.) är svag och långvarig (c. 4 p—10 a) samt når till circa 125 meters höjd midnattstiden.

---

[1]) Annales de Bureau Central Meteor. 1894. Mémoires. Paris 1896.

Under sommaren (aug.—sept.) däremot är inversionen starkare, något mindre långvarig (c. 4 p—7 a) samt småningom under hela natten och morgonen stigande högre, så att den kl. 7 a, innan den upphör, når öfver 300 meters höjd. I båda fallen ser man af dessa grafiska framställningar tydligt, att inversionen här liksom å andra ställen fortfar 1—2 timmar efter det temperaturminimet å alla nivåer egt rum. Hvarken Angot eller andra (utom Hamberg) hafva dock mig veterligen förklarat eller ens närmare pointerat denna skenbart mot teorin talande företeelse. Jag vill ej ytterligare ingå på de modifikationer dessa med andra i hufvudsak öfverensstämmande resultat visa, i synnerhet som man ännu kan hysa tvifvel om världsstadens inflytande på Eiffeltornvärdena samt om det är fullt tillåtligt att såsom basisstation taga en så aflägsen ort som Parc Saint-Maur.

Det har ej heller varit min afsikt att gå till de höjder, för hvilka de egentliga aerologiska drak- och ballongobservationerna lemna det enda materialet. Såsom en bekräftelse af det föregående och såsom en anknytningspunkt för vidare forskningar i frågan må dock ett dylikt aerologiskt resultat undantagsvis anföras.

Det ofvan anförda af Wild för Pulkova erhållna paradoxen, att en inversion förefinnes äfven på dagen under vintern får ett stöd i drakobservationerna i Pawlowsk. Enligt Rykatschew erhålles nämligen följande gradienter för vintermånaderna november—mars:

0.01 per 100 m	11.15 a						4.30 p					
	30—100	—200	—300	—400	—500	—600	30—100	—200	—300	—400	—500	—600
nov.	51	47	30	0	—7	9	—49	—54	—43	—20	17	36
dec.	3	10	6	—21	—9	—14	—23	—17	—27	—7	28	32
jan.	19	—6	—43	—53	—24	—1	34	34	—15	—118	—98	—24
febr.	14	—15	—28	—24	—22	—8	—60	—32	—15	—17	16	11
mars	44	57	52	34	24	27	—31	42	57	55	58	47

Frånser man från det allra lägsta luftlagret, där synbarligen vissa störingar särskildt på förmiddagen visa sig, har man sålunda under vintern äfven i genomsnitt en inversion ända till circa 500 m. Kl. 11 a går den under de egentliga vintermånaderna till ungefär 600 m:s höjd och i november är den svagt synlig mellan 400 och 500 m. På eftermiddagen har man under november, december och februari inversion från jordytan till 400 m, i mars endast till 100 m och i januari mellan 200 och 700 m. Man kan på grund häraf ifrågasätta, huruvida ej hela den dagliga period, som ännu å dessa breddgrader förefinnes inom eller ofvan inversionslagret hufvudsakligen är en värmeverkan af förut beskrifven art ej direkt insolationsverkan med eller utan jordytans förmedling, utan ett uttryck för vexling i balansen mellan in- och utstrålning mot himmeln och jordytan.

Också mätningar af jordytans temperatur synas i en del fall angifva detsamma, d. v. s. att markens uppvärmning och konvektionsströmmar ej alltid kunna vara orsak till temperaturstegringen i den dagliga perioden. Så t. ex. visade en naken sandyta i Sodankylä [1]) under januari och februari 1883 i genomsnitt under hela dygnets lopp en lägre temperatur än luften. Amplituden i luften var emellertid i januari 1.0, i februari 3.2, å jordytan 1.2, resp. 3.7°. Enligt hvad man allmänt funnit skulle snöytan hafva varit ännu betydligt kallare än den obetäckta marken. Likaså framgick det att lufttemperaturen under hvar och en af månaderna mars—oktober steg, i medeltal 1.5° under 3 timmar på morgonen, innan marken blifvit varmare än luften. Under den samtidiga ryska expeditionen å Ssagastyr, fann man att själfva snöytan under november—mars höll sig dygnet igenom 1 à 2° kallare än luften å 3 meters höjd [2]). Likväl uppgick den dagliga amplituden i mars till 4.7°. W o e i k o f f säger att detta berodde därpå, att den för lufttemperaturens bestämmande använda Wildska hyddan skulle visa för hög tem-

[1]) Exploration international des regions polaires. Expédition polaires finlandaises. Tome I Helsingfors 1886.

[2]) Meteor. Zeitschr. 1886, s. 6—7.

peratur[1]). Detta synes dock ej vara enda orsaken[2]). Hellre kan man väl antaga att termometern på jordytan hvarken anger dess eller det närmaste luftlagrets temperatur utan en genom strålning påverkad temperatur. På dagen vid solstrålning borde detta fel emellertid vara positivt, och troligen större än för den skyddade hyddtermometern. Sålunda synes jordytan faktiskt kunna vara kallare än luften t. o. m. på dagen. Att den är detsamma en tid efter temperaturminimet är ett allmänt faktum. Å Spetsbergen fann man salunda att en snöyta i april ännu kl. 9 a var kallare än luften ehuru temperaturstegringen sedan minimet kl. 2 a redan var 1.7° (reducerad till en slungtermometer). Likaså finner man för Irkutsk att temperaturen i medeltal för året efter sitt morgonminimum stiger 1.2°, under januari—mars 3.1°, innan den naturliga jordytan blir varmare än luften.

---

[1]) Meteor. Zeitschr. 1906, s. 5.

[2]) Ekholm har å Spetsbergen funnit att en dylik hydda (mera sluten än normalt) i maj gaf i medeltal 0.55, kl. 10 a 1.0° högre värde än en slungtermometer, så att felen i Ssagastyr i mars troligen voro mindre. Detta af Ekholm funna faktum, som han förklarar genom stark diffus strålning från snöytan, har i litteraturen oriktigt användts såsom bevis för att luften värmes genom dylik strålning. Jfr. Hanns lärobok s. 86.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 16.

Inverkan av organomagnesiumhaloid på kamfenilon.

Av

A. M. Nordström.

(Förberedande meddelande).

Genom grignardering av kamfenilon med metyljodid ha Moycho och Zienkowski[1]) framställt metylkamfenilol. Senare har Aschan[2]) visat att metylkamfenilol och kamfenhydrat äro geometriskt isomera. Båda giva vid vattenavspjälkning kamfen, varur enligt Bertram-Wahlbaum isoborneol och kamfer erhålles. Genom behandling av kamfenilon med andra organomagnesiumhaloider borde på ovan angivna sätt homologer till kamfen resp. kamfer kunna framställas.

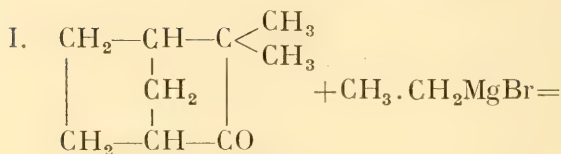
Vid härvarande universitetslaboratorium har jag utfört sådana försök med etyl-, propyl-, isopropyl- och benzolhaloidmagnesium. Härvid visade sig emellertid att reaktionen förlöper på ett helt annat sätt än det vid Grignards reaktion vanliga. Ketonen reduceras nämligen till största delen till alkohol, och kondensationen med alkylmagnesiumbromiden äger blott i obetydlig utsträckning rum[3]).

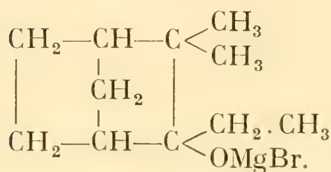
---

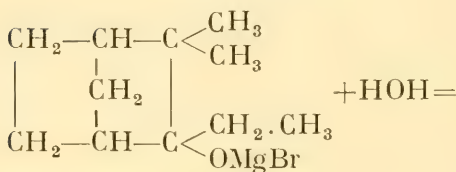
[1]) *Ann. 340*, 58.

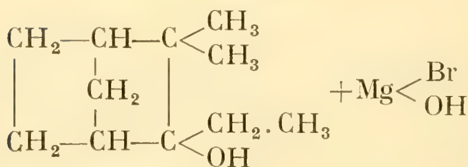
[2]) Öfv. af Finska Vet.-Soc. Förh. LVII, A. N:o 12.

[3]) En liknande reaktion har Grignard upptäckt vid inverkan av organomagnesiumhaloid på cyklohexanon *Compt. rend., 141*, 298.

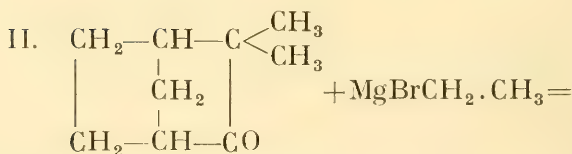


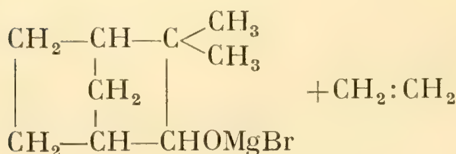


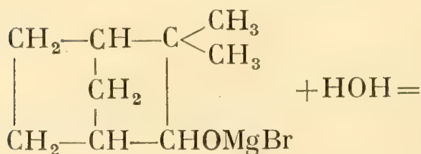


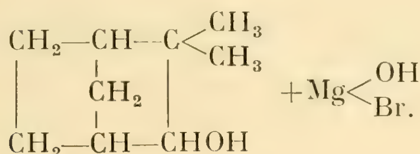


Etylkamfenilol

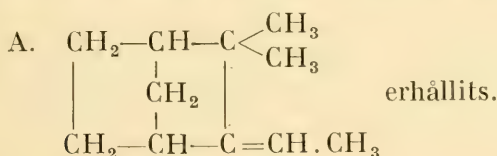




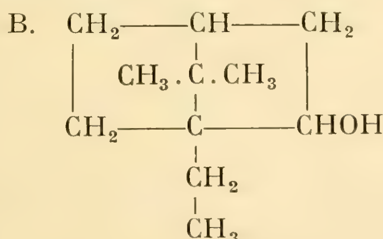




Etylkamfenilol har tills vidare icke kunnat isoleras. Genom behandling av den vid grignarderingen uppkomna alkoholblandningen med c. 30 % svavelsyra, fraktionering etc. har dock det med kamfen homologa kolvätet:



Underkastas detta Bertram-Wahlbaums reaktion borde följande isoborneolhomolog bildas



Den omlagring, som här förutsättes, äger likväl i ytterst ringa grad rum och kolvätet erhålles till största delen oförändrat tillbaka efter reaktionen. Den i ringa mängd erhållna isoborneolen (B) bildar ett karbanilderivat med smp. 117°.

Att kolvätet (A) verkligen är en kamfenhomolog bevisas därav att det vid försiktig oxidation med kaliumpermanganat i gott utbyte ger kamfenilon.

En analys av kolvätet gav följande resultat:

Substans: 0,2030 g; CO_2 : 0,6518 g; H_2O : 0,2226 g.
Funnet: C : 87,56 %; H : 12,26 %
Beräknat (för $C_{11}H_{18}$) C : 87,88; H : 12,12.

På den vid Grignards reaktion enligt formel II ovan bildade alkoholen kamfenilol har utförts flere analyser, vilka alla gett väl överensstämmande värden.

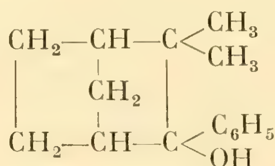
Substans: 0,1437 g; CO_2 : 0,4061 g; H_2O : 0,1482 g.
Funnet: C : 77,07; H : 11,53
Beräknat: C : 77,14; H : 11,42.

Genom oxidation erhålles kamfenilon (identifierat genom sin semikarbazon. Smp. 223—224°).

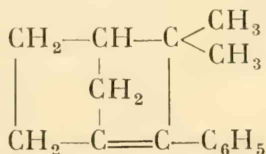
Klorväte adderas till kolvätet (formel A) under bildning av en hydroklorid, (smp. 129—130°) som vid behandling med kalkmjölk[1]) avspjälker klorväte utan att bilda någon kamfenhydrathomolog. Denna torde dock kunna erhållas genom behandling av kloriden med silveracetat.

Med *n*-propyl- och isopropylmagnesiumjodid erhölls uteslutande kamfenilol.

Om brommagnesiumbenzol får inverka på kamfenilon erhålles i gott utbyte fenylkamfenilol (kp. 157°; 10 mm).



Denna avspjälker vatten redan vid behandling med ättiksyra + några droppar svavelsyra (50 %) under bildning av ett svåroxiderbart kolväte, (kp. 118; 10 mm) som sannolikt har följande konstitution:



---

[1]) Aschan, *Ann. 383*, 16.

Även detta kolväte är ytterst beständigt. Med alkalisk kaliumpermanganatlösning reagerar det först vid uppvärmning och ättiksyra + svavelsyra lämna det nästan oförändrat. En analys gav följande med formeln $C_{15}H_{18}$ väl överensstämmande värden:

Substans: 0,1235 g; CO_2 : 0,4102 g; H_2O : 0,1017 g.
Funnet: C : 90,65; H : 9,18
Beräknat: C : 90,81; H : 9,19.

Den stora beständighet, som karaktäriserar dessa två här beskrivna kolväten, torde icke vara utan betydelse för klargörandet av reaktionsmekanismen vid de molekylära omlagringar, som äro så vanliga inom terpenkemin.

Undersökningen fortsättes.

Universitetets kemiska laboratorium, oktober 1915.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 17.

Die Vererbung des Raupendimorphismus von Chaerocampa elpenor L.

Von

Harry Federley, Helsingfors.

(Vorgelegt am 22. November 1915).

Der Polymorphismus bei den Lepidopteren ist in den letzten Jahren häufig zum Gegenstand von Vererbungsversuchen gemacht worden. So untersuchte Gerould die Vererbung der weissen und gelben Form der amerikanischen Spezies *Colias philodice*, de Meijere analysierte nach Versuchen von Jacobson die gametische Konstitution der drei Weibchen-Typen von *Papilio memnon* und Fryer unterwarf schliesslich den Polymorphismus von *Papilio polytes* einer eingehenden Untersuchung. Gemeinsam für die Resultate aller drei Arbeiten ist, dass die von einander verschiedenen Schmetterlingstypen verschiedene Erbfaktoren besitzen, und dass sie bei Kreuzungen den Mendelschen Regeln Folge leisten.

Es gibt aber bei den Schmetterlingen auch mehrere Arten, deren Raupen in sehr verschiedenem Gewande auftreten. Diese Raupentypen sind öfter nicht nur in der Färbung sondern auch in bezug auf die Zeichnung d. h. die Lokalisation der Pigmente, von einander so abweichend, dass man berechtigt ist von einem Di- und Polymorphismus der Raupen zu sprechen, besonders da Zwischenformen oft vollständig fehlen.

Speziell die Sphingiden sind dafür bekannt, dass unter ihnen bei vielen Arten dimorphe Raupen vorkommen. Weismann dürfte wohl der erste sein, der diesen Dimorphismus eingehender und nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten behandelt hat. Seine Untersuchungen brachten ihn zu der Überzeugung, dass die Arten mit dimorphen Raupen sich in einer Periode reger Entwicklung befinden, und die Raupenformen verschiedene Stufen in dieser Entwicklung vertreten. Über Sein und Nichtsein dieser Formen sollte nach Weismann die natürliche Zuchtwahl entscheiden.

Bei den Sphingiden handelt es sich, wenn man die Verhältnisse in grossen Zügen skizzieren möchte, um zwei verschiedene Haupttypen der Grundfarbe, eine hellere, kaum oder ganz schwach pigmentierte und demzufolge grüne Form sowie eine dunklere reichlich mit Pigment versehene braune, graue oder sogar schwarze Form. Nach Weismann wäre jene die ursprüngliche und dem biogenetischen Grundgesetze gemäss deshalb auch noch allgemein in den ersten Raupenstadien beibehalten. Sie leistet den kleinen auf den Blättern fressenden und ruhenden Raupen guten Schutz gegen alle Feinde, die mit Hilfe des Gesichtssinnes ihre Nahrung suchen. Die dunkle reich pigmentierte Form wäre dagegen eine phylogenetisch weit jüngere Errungenschaft, die deshalb auch nur in den spätesten Entwicklungsstadien also hauptsächlich erst bei den erwachsenen Raupen zum Ausdruck käme. Dass sie die ältere grüne Form, die bei der erwachsenen Raupe verhältnismässig selten ist, allmählich hat verdrängen können, erklärt Weismann damit, dass die erwachsenen Raupen nicht mehr an den grünen Pflanzen und dem Laub ruhen, sondern sich für den Tag unter dürrem Laub und dunkelgefärbtem Moos an der schwarzen Erde verstecken und nur Nachts, wenn die Farben keine Rolle spielen, an die grünen Pflanzen gehen um ihren Hunger zu stillen. Diese Lebensweise hat die Entstehung und Erhaltung der dunklen Form begünstigt und umgekehrt die Existenz der in dem neuen Milieu auffallenderen grünen Form bedroht und diese immer

seltener gemacht. Da die grüne Raupenform tatsächlich, — wenigstens bei vielen Arten, — sehr viel seltener zu sein scheint, wurde die von Weismann erdachte Erklärung in darwinistischen Kreisen allgemein gutgeheissen.

M. C. Piepers, der dagegen ein eifriger Bekämpfer des Darwinismus im engeren Sinne, besonders des Neodarwinismus, ist und mit Eimer die Lehre von der Allmacht der natürlichen Zuchtwahl in eine solche der Ohnmacht verwandeln möchte, hat auch die verschiedenen Farbentypen der Sphingidenraupen sehr eingehend studiert und ist mit Weismann darin einig, dass auch er dieselben als verschieden weit fortgeschrittene Entwicklungsstufen betrachtet. Bei ihm sind sie aber Stufen einer orthogenetischen Farbenevolution, die vollständig unabhängig von der Selektion stattfindet. Die Selektion kann nur eliminierend einwirken dagegen nicht die Entwicklung der einen Form auf Kosten der anderen befördern.

Sowohl Weismann als Piepers setzen also voraus, dass die verschiedenen Raupentypen »erblich» sind, denn nur erblich fixierte Formen können ja bei dem Entwicklungsprozess eine Rolle spielen, wogegen die zufälligen »nicht erblichen» Formen selbstverständlich auch für die darwinistische Anschauung wertlos sind.

Es schien mir von Interesse zu sein die Frage von dem Raupendimorphismus einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und dabei vor allem nicht nur die vergleichenden und spekulativen Methoden der Morphologie, sondern die exakten experimentellen der modernen Genetik zur Anwendung zu bringen. Von unseren einheimischen Arten schienen mir besonders dankbar die Notodontidae *Pheosia tremulæ Cl.* und die Sphingiden *Chærocampa elpenor* L. und *Ch. porcellus* L. Die erstgenannte Art besitzt zwei völlig verschiedene Raupentypen eine grüne mit einer gelben Stigmallinie und eine braune mit dunkleren Querstrichen ohne Spur der gelben Längslinie. Hier ist also nicht nur die quantitative Entwicklung des Pigments ganz verschieden, sondern auch ganz andere Pigmentarten kommen zum Vorschein und zeigen eine sehr verschiedenartige Lokalisation.

Bei den *Chaerocampa*-Arten gibt es dagegen eine grüne Raupenform, die nur an bestimmten Stellen ein wenig schwarzes Pigment besitzt, und eine dunkle Form, die fast völlig grauschwarz ist und keine Spur von grün aufweist. Die Zeichnung ist aber hier bei beiden Raupen vollständig identisch, nur die Grundfarbe ist entweder grün oder grauschwarz. Zwischenformen scheinen vollständig zu fehlen.

Meine Bemühungen von *Pheosia tremulæ* Material zu erhalten gehen bis ins Jahr 1908 zurück. Da die Art nur selten im Imago-Stadium gefunden wird, sammelte ich Eier und Raupen in der Hoffnung die gewünschten Kreuzungen mit aus diesen sich entwickelnden Imagines anstellen zu können. Leider scheiterte alles an der Schwierigkeit eine Kopula zu erzielen. Wenn die Weibchen nicht in der ersten Nacht ihres Daseins als Imagines eine Kopula eingehen, so legen sie ihre Eier unbefruchtet ab und scheinen später nicht mehr geneigt zu sein sich zu paaren. Da meine Experimente, wie gesagt, als wenig gelungene Vorversuche betrachtet werden müssen, werde ich sie nur am Schluss dieser Mitteilung in grösster Kürze erwähnen.

Von *Chaerocampa elpenor* ist dagegen das Material überall bei uns sehr leicht anzuschaffen. Es galt also zunächst sowohl schwarze als grüne Raupen zu erhalten und mit den aus diesen entwickelten Imagines, die vier möglichen Kreuzungen auszuführen. Zu diesen Zwecke liess ich ein während des Sommers 1914 im Kirchspiel Sibbo unweit von Helsingfors gefangenes Weibchen in der Gefangenschaft Eier ablegen. Die ausschlüpfenden Räupchen wurden von mir in gewöhnlichen Einmachgläsern an *Epilobium angustifolium* gross gezogen und ergaben:

81 Individuen der grünen,

42 Individuen der schwarzen Form.

2 Raupen starben vor der letzten Häutung; sie waren jedoch so hell, dass man sie mit grösster Wahrscheinlichkeit zu den grünen zählen konnte. Alle schwarzen Raupen nahmen das dunkle Kleid erst nach der letzten Häutung an.

Das Resultat schien also meine Vermutung, dass die beiden Raupenformen zwei verschiedene Biotypen seien,

eher zu unterstützen als zu widersprechen, denn wenn wir die 2 vorzeitig gestorbenen Raupen zu den grünen zählen, so erhalten wir die Proportion *42:10*. Unter der Voraussetzung, dass die grüne Form rezessiv ist, und wir es mit einer F_2-Generation zu tun hätten, wären also die gefundenen Zahlen den berechneten 39 : 13 ziemlich nahe gekommen, ganz besonders wenn meine Beobachtung richtig ist, dass die grünen Raupen weit empfindlicher als die grauschwarzen sind und demzufolge nicht selten frühzeitig sterben. Es scheint überhaupt sehr oft der Fall zu sein, dass Pigmentmangel und schwächliche Konstitution mit einander verbunden sind. — Das erzielte Resultat ermunterte also zur Ausführung der geplanten Kreuzungen.

Im Sommer 1915 wurden somit folgende Kreuzungsversuche gemacht:

I. Versuch: ♀ *grün* × ♂ *grün.*

9 Raupen wurden schon nach der dritten Häutung schwarz, 64 erst nach der vierten. Im ganzen ergab der Versuch also *73 schwarze* Raupen, keine einzige grüne.

II. Versuch: ♀ *grün* × ♂ *schwarz.*

103 Raupen nahmen schon nach der dritten Häutung die schwarze Farbe an; die übrigen 37 erst nach der vierten. Summa: *140 schwarze* Raupen, keine grüne.

III. Versuch: ♀ *schwarz* × ♂ *grün.*

13 Raupen schon nach der dritten Häutung schwarz, 5 erst nach der vierten. Zusammen also *18 schwarze* Raupen, keine grüne.

IV. Versuch: ♀ *schwarz* × ♂ *schwarz.*

9 Raupen waren schon nach der dritten Häutung schwarz, 47 nach der vierten. Die Zucht ergab also *56 schwarze* Raupen.

Es verdient vielleicht noch hervorgehoben zu werden, dass die Zuchten im Sommer 1915 in ganz ähnlicher Weise wie im Jahre vorher gepflegt wurden. Auch jetzt kamen Einmachgläser zur Verwendung, und als Futter diente ausschliesslich *Epilobium angustifolium.* Die Zuchten waren zwar zum Teil grösser, und es passierte deshalb zuweilen, dass die Raupen während der Nacht das Futter total aufgefressen hatten und demzufolge vielleicht im Jahre 1915, verglichen mit dem vorigen, nicht so reichlich Futter erhielten. Ein weiterer Unterschied war noch derjenige, dass die Eier im Jahre 1914 drinnen gehalten wurden und sich deshalb in einer höheren Temperatur entwickelten, während im Sommer 1915 ein Teil der Eier, nämlich die an den Wänden der Kopulationsbauer abgelegten, draussen in einer niedrigeren Temperatur aufbewahrt wurden.

Die bei den vier Versuchen gewonnenen Resultate beweisen also deutlich, dass die grüne und schwarze Raupenform in bezug auf die Grundfarbe nicht genotypisch verschieden sondern im Gegenteil i s o g e n sind. Denn wenn die grüne Form tatsächlich, — wie das Zuchtresultat im Jahre 1914 vermuten liess — der schwarzen gegenüber rezessiv wäre, so hätten die beiden grünen Raupen im I. Versuch lauter grüne ergeben müssen. Im Gegenteil entstanden aber aus dieser Kombination lauter schwarze Raupen. Es scheint mir überhaupt nicht möglich die Zuchtresultate auf Grund verschiedener Genenkombinationen zu erklären. Es steht uns also nur die Annahme übrig, dass die beiden Raupenformen verschiedene Somationen oder Modifikationen desselben Biotypus darstellen, und dass es ausschliesslich von exogenen Momenten abhängt, welche Entwicklungsrichtung jede Raupe einschlägt. Welcher Art die Milieueinflüsse sind, die hierbei die Pigment-entwicklung auslösen, ist nicht leicht ausfindig zu machen. Eine solche Untersuchung fordert einen wissenschaftlichen Apparat ganz anderer Art als einfache Einmachgläser, und da ein solcher mir nicht zur Verfügung stand, habe ich auf eine Lösung dieses Problems verzichtet. Es kommen selbstverständlich nicht nur Temperatur-, Licht- und Feuchtigkeitsverhältnisse während des

Raupenlebens in Betracht, sondern Einflüsse verschiedener Art, denen die Eier nach und sogar vor der Ablage ausgesetzt sind. Der Zeitpunkt der »sensiblen Periode» ist wohl am aller schwierigsten zu bestimmen. So viel können wir nur aus eigenen und den Erfahrungen der Entomologen schliessen, dass die Verhältnisse, unter denen die Entwicklung der Art in Europa stattfindet, die Entstehung der schwarzen Modifikation in hohem Grade begünstigt und nur selten die grüne zur Entwicklung kommen lässt. Die Frage, weshalb die Zucht im Jahre 1914 annähernd ein Viertel grüne Raupen ergab, diejenigen im Sommer 1915 dagegen unter 287 dunklen keine einzige grüne, müssen wir offen lassen.

Bei Pflanzen ist eine so hochgradige Modifikabilität keine grosse Seltenheit. Das von Baur in seiner Vererbungslehre behandelte Beispiel *Primula sinensis rubra*, die bei einer Temperatur unter 20° C rot blüht, im Gewächshaus bei + 30° C dagegen weisse Blüten entwickelt, dürfte wohl das bekannteste sein, weil es in schönster Weise demonstriert, dass die Blütenfarbe als solche nicht erblich ist, sondern nur die Anlagen diese Blütenfarbe zu entwickeln, und dass weiter die Entfaltung der Anlagen in hohem Grade von äusseren Verhältnissen beeinflusst wird.

Bei Tieren, deren Entwicklung in der Regel in weit bestimmtere Bahnen gelenkt und meistens nach einer ziemlich genau fixierten Periode abgeschlossen ist, kommt eine so hochgradige Reaktionsfähigkeit den Milieueinflüssen gegenüber nur selten vor. Lang erwähnt in seiner Vererbungslehre einen sehr schönen Fall, der von Kammerer festgestellt wurde. Es handelt sich um die Art der Fortpflanzung bei *Proteus*, die von der umgebenden Temperatur bestimmt wird. Bei einer Wärme von höchstens + 15° C bringt der Grottenolm nur zwei sehr grosse Jungen zur Welt, bei jeder Temperatur über + 15° C legt das Weibchen dagegen zahlreiche Eier, bis 60 an der Zahl, ab. Hier liegt also eine höchst eigentümliche Plastizität vor, die sogar an einem Individuum zum Ausdruck kommen kann, indem es durch blosse Regulierung der Temperatur möglich ist dasselbe

Weibchen einmal zum Ablegen von Eiern ein anderes Mal zum Gebären von zwei lebendigen Jungen zu zwingen.

Die von de Vries studierten Zwischenrassen oder umschlagenden Sippen (Baur) bilden gewissermassen eine Parallele zu dem Raupendimorphismus bei *Chaerocampa*, indem bei den gebänderten oder zwangsgedrehten Rassen, sowohl die Samen der anomalen Individuen als auch diejenigen der normalen oder der sogenannten »Atavisten» einen ungefähr gleichgrossen Prozentsatz anomaler Pflanzen ergeben. Der die Anomalie auslösende Reiz ist hier die Nahrung. Nur recht gut nutriierte Individuen werden anomal, untergenährte dagegen entwickeln sich zu »Atavisten». Durch Regelung der Nahrung, z. B. durch dichte oder dünne Aussaat starke oder schwache Düngung, kann das prozentuale Verhältniss zwischen den beiden Typen annähernd vorausbestimmt werden. De Vries ist zwar der Ansicht, dass es sich hier nicht um »die fluctuirende Variation einer einzelnen Eigenschaft handelt, sondern dass zwei antagonistische Anlagen im Spiele sind». Baur stellt sich dagegen auf dem Standpunkte, dass wir es hier mit einem einzigen Biotypus zu tun haben, dessen Anlagen sich bei guten Ernährungsbedingungen anders als bei schlechten entwickeln.

Wie schon hervorgehoben wurde, nehme ich an, dass die beiden so verschiedenen Raupenformen von *Ch. elpenor* in bezug auf die Erbanlagen der Grundfarbe identisch sind, also isogen genannt werden können. Bei einem uns unbekannten Reiz reagieren diese Anlagen so, dass schwarzes Pigment sich in der Raupenhypodermis ablagert, bei Ausfall der Reizwirkung wird dagegen kein Pigment entwickelt, und die Raupe wird grün. Die grüne Farbe wird nämlich nicht durch ein Pigment hervorgerufen, sondern hängt von der durchschimmernden grünen Hämolymphe ab, die wiederum ihre Farbe dem Chlorophyll der Nahrung verdankt. Selbstverständlich ist auch eine umgekehrte Wirkung des unbekannten Reizes denkbar; sie könnte eine Hemmung der Pigmentbildung veranlassen.

Zwischen den beiden Raupentypen bei *Ch. elpenor* scheinen niemals Zwischenformen vorzukommen. Wir sind also

hier vielleicht eher berechtigt von »umschlagenden Sippen» zu reden als bei den tordierten und fasciierten Pflanzen, denn nach de Vries sollen Zwischenformen zwischen den »Atavisten» und den anomalen Individuen durchaus keine Seltenheit sein. Die Anomalie soll sogar sehr häufig nur an einem kleinen Nebenzweig einer sonst normalen Pflanze zum Vorschein kommen können.

In welcher Beleuchtung werden die Ansichten von Weismann, Piepers u. a. durch die obigen Auseinandersetzungen gestellt.

Aus den Darlegungen Weismanns geht, wie gesagt, deutlich hervor, dass er sich die beiden Formen als »erblich» vorstellte, was ja nach seiner hohen Wertschätzung von der Bedeutung der Selektion für die Evolution sogar eine notwendige Bedingung war. Er sagt zum Beispiel von der Scheckung einer Raupe: »Ein solches Scheckigwerden kann offenbar nur da eintreten, wo Charaktere um die Herrschaft kämpfen, welche nicht mit einander verschmelzen können, etwa so, wie bei den Zwitterbienen die eine Hälfte eines Segments männlich, die andere weiblich ist, nicht aber beide zu einer männlich weiblichen Mittelform verschmelzen.» Noch überzeugender wirken aber seine Auseinandersetzungen von den Mittelformen, die bei einigen Arten auftreten können. Er ist nämlich der Ansicht, dass diese als Kreuzungsprodukte zwischen den beiden Haupttypen aufgefasst werden müssen und beweist also hierdurch, dass er den dimorphen Raupen eine verschiedene erbliche Konstitution zuspricht. Durch den hier gebrachten Beweis, dass die beiden Raupenformen von *Chaerocampa elpenor* nur isogene Modifikationen von verschiedenem Phänotypus sind, ist wenigstens für diese Art dem Weismann'schen Hypothesengebäude das Fundament entrissen, und es bricht folglich zusammen.

Aber auch wenn wir ganz von den Erblichkeitsverhältnissen der beiden Raupenformen absehen, kann die von Weismann gegebene Erklärung uns nicht befriedigen. Nach dieser trat die neue dunkle Form zuerst in dem letzten Stadium des Raupenlebens auf, gleichzeitig als die Raupen anfingen sich am Tage an der Erde unter welken Blättern

zu verstecken. Die neue Anpassung zu der neuen Lebensweise war nützlich, deshalb ging die dunkle Raupenform im Kampf ums Dasein als Sieger über die grüne ab. Da aber die grüne Farbe wiederum den jüngeren kleinen Raupen, die an den grünen Blättern sitzen, nützlich ist, wurde sie in allen Raupenstadien, mit Ausnahme des letzten beibehalten, und die sonst normale allmähliche Verschiebung der neuen Merkmale weiter zurück in die Ontogenese der Raupen wurde durch die Selektion verhindert. Nun sahen wir aber, dass eine verhältnismässig sehr grosse Anzahl der Raupen schon nach der dritten Häutung, wenn die Raupe noch klein ist und an der Mittelrippe der *Epilobium*-Blätter sitzt, die schwarzgraue Farbe angenommen hatte. (Vgl. Versuch II.) Dass diese weit schlechter als die grüne Form vor den nach Futter suchenden Vögeln und Eidechsen geschützt sind, ist wohl zweifellos. Also wären die Aussichten der grünen Raupen die letzte Häutung durchmachen zu können grösser, und wenn die Raupen einmal so weit sind, so verstecken sie sich, und die Farbe spielt also nur eine sekundäre Rolle. — Sie sind gerettet und können also ihre Qualitäten einer folgenden Generation »vererben». Mit den Hypothesen von der Wirkung der Selektion kommt man jedenfalls in diesem Fall nicht weiter.

Aber auch die von Piepers gegebene Hypothese kann kaum als richtig angesehen werden, denn auch bei einer orthogenetischen Farbenevolution, wie Piepers sie voraussetzt, müssen die verschiedenen aufeinander folgenden Entwicklungsstadien genotypisch verschieden sein, falls sie für die Evolution der Art von Bedeutung sein sollen. Die Fluktuationen, Somationen oder Modifikationen, wie wir sie nun nennen wollen, spielen ja hierbei keine Rolle. Nur eine genotypische Veränderung bedeutet einen Schritt weiter auf der Entwicklungsbahn.

Die soeben diskutierten Hypothesen von dem Farbendimorphismus der Raupe von *Ch. elpenor* illustrieren in klarster Weise die Unterschiede zwischen den Methoden der alten darwinistischen und der modernen genetischen Schule und zeigen weiter, welche von den beiden zu zuverlässigeren

Resultaten führen. Während die älteren Deszendenztheoretiker ausschliesslich die Phänotypen in Betracht zogen und auf Grund eingehender vergleichender Studien derselben glaubten Schlüsse auf ihre genetische Entwicklung ziehen zu können, haben die Genetiker unserer Zeit durch ihre exakten analytischen Methoden feststellen können, dass der Phänotypus uns nichts von der genotypischen Konstitution zu sagen braucht. Deshalb haben die Mendelisten ihre Arbeit in erster Linie auf die Analyse der Erbfaktoren eingerichtet um auf solche Weise eine exaktere Basis für eine wirkliche Deszendenzlehre zu schaffen. In unserem Fall gehören die beiden so verschiedenen Phänotypen der Raupen zu demselben Biotypus und können demzufolge bei der Evolution der Art keine Rolle spielen. Denn nur die erblichen Anlagen, die Gene, sind für die Evolution von Bedeutung; sie gehören dem Stamm, der Art, an, wogegen die Phänotypen nicht erblich sind, sondern mit dem Tode des Individuums zu Grunde gehen und folglich keinen Einfluss auf die Entwicklungsrichtung des Stammes, der Art, auszuüben vermögen. Ganz anders liegen aber die Verhältnisse bei den in der Einleitung erwähnten polymorphen Imagines von *Colias philodice*, *Papilio memnon* und *P. polytes*. Sie sind nicht nur phänotypisch sondern zugleich auch genotypisch verschieden und können also als verschiedenartige Biotypen für den Kampf ums Dasein besser oder schlechter ausgerüstet sein und demzufolge auch grössere oder geringere Aussichten haben ihre besonderen Anlagen auf künftige Generationen zu vererben. — Die Moral von diesem Fall, wie von vielen anderen, wäre also, dass es niemals zulässig ist bloss auf Grund von Studien der Phänotypen — mögen sie noch so gewissenhaft und minutiös sein — Schlüsse auf das genetische Verhalten derselben zu einander zu ziehen, denn ganz ähnliche Phänotypen können eine ganz verschiedene genotypische Konstitution besitzen, und umgekehrt können verschiedene Phänotypen genotypisch identisch oder isogen sein.

In Anschluss an die obige Darstellung erlaube ich mir noch einige Worte über den Di- oder Polymorphismus der Raupe von *Pheosia tremulæ Cl.* beizufügen. Schon im Jahre 1902 konnte ich in einer Zucht, deren Raupen sicher alle von einem Weibchen stammten, feststellen, dass sowohl der braune als der grüne Raupentypus gleichzeitig auftrat, und dass das Verhältniss ungefähr 3 braune zu 1 grünen war. In einer anderen Zucht, deren Aszendenz nicht ganz sicher war, wurde ungefähr dieselbe Proportion konstatiert. Leider interessierte mich das Problem damals ausschliesslich aus darwinistischem Gesichtspunkte, und ich sah in der Zunahme der braunen Form eine Wirkung der Selektion, denn die braunen Raupen sind tatsächlich den jungen braunen Espenzweigen zum Verwechseln ähnlich und können also als besser geschützt angesehen werden. Weiter frappierte es mich, dass in den deutschen Handbüchern, die grüne Form als die häufigere, die braune als sehr selten angegeben wurde. Kreuzungen wurden jedoch leider nicht vorgenommen und das Material ging verloren. Meine jährlichen Bemühungen seit dem Jahre 1908 hier in Finland neues Material zu verschaffen, sind nicht geglückt. Während meines Aufenthaltes in Jena im Sommer 1911 gelang es mir aber einige Eier zu erhalten, die von einem in der Nähe von Gotha in Thüringen gefangenen Weibchen abgelegt waren. Die Raupen gediehen nicht gut; ich erhielt jedoch 20 grüne Raupen und 2 hellbraune von einem etwas anderen Typus als die finländischen und konnte also feststellen, dass wenigstens in diesem Fall die Angaben der deutschen Entomologen über die Seltenheit der braunen Form berechtigt waren. Zwei Imagines der rein grünen Raupen gingen die Kopula ein. Von den Eiern und Raupen gingen leider alle mit einer Ausnahme ein. Die einzige überlebende Raupe ergab aber den braunen Typus weit dunkler als die hellbraunen in der Elternzucht. Es ist also deutlich, dass die grüne Form in Deutschland wenigstens nicht rezessiv ist, da zwei grüne Raupen eine braune ergeben können.

Die sehr mageren Resultate erlauben selbstverständlich keine weitgehenden Urteile über die Raupenformen von *Pheo-*

sia tremulæ. Wenn wir sie aber den bei *Ch. elpenor* gewonnenen zur Seite stellen, liegt der Verdacht nahe, dass auch hier nur verschiedene Phänotypen vorliegen, die nicht genotypisch verschieden sind. Die geographischen Verhältnisse im Norden und in Deutschland könnten ja verschieden wirken und hier den braunen, dort den grünen Typus auslösen. Was schliesslich das Vorkommen von Zwischenformen betrifft, so könnten diese ja ihre Erklärung darin finden, dass wir es hier nicht mit umschlagenden Sippen zu tun hätten, sondern mit einer fluktuierenden Variabilität. Wir wollen uns aber nicht in Spekulationen verlieren, nur Kreuzungen können hierüber entscheiden.

Zitierte Litteratur.

Baur, Erwin. 1914. Einführung in die experimentelle Vererbungslehre. 2. Auflage. Berlin.

Fryer, J. C. F. 1913. An Investigation by Pedigree Breeding into the Polymorphism of Papilio Polytes Linn. Phil. Trans. Royal Soc. London. Ser. B., Vol. 204, B. 309.

Gerould, John H. 1911. The Inheritance of Polymorphismus and sex in Colias philodice. — Amer. Natur. vol. XIV S. 257—283.

Lang, Arnold. 1914. Die experimentelle Vererbungslehre in der Zoologie seit 1900. Erste Hälfte. Jena.

de Meijere, J. C. H. 1910. Über Jacobsons Züchtungsversuche bezüglich des Polymorphismus von Papilio Memnon L. ♀ und über die Vererbung sekundärer Geschlechtsmerkmale. Zeitschr. Ind. Abst. Vererbungslehre, Bd. III. S. 161—181. Taf. 3.

Piepers, M. C. 1897. Über die Farbe und den Polymorphismus der Sphingiden-Raupen. Tijdschrift voor Entomologie, Vol. 40, S. 27—105. Pl. 1—4.

Weismann, August. 1876. Studien zur Descendenz-Theorie. II Ueber die letzten Ursachen der Transmutationen. 1. Die Entstehung der Zeichnung bei den Schmetterlings-Raupen. Leipzig.

de Vries, Hugo. 1903. Die Mutationstheorie, Bd. II. Leipzig.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 18.

Über die angebliche »echte Entwicklungskorrelation» zwischen Auge und Extremitäten bei den Anuren und über einen Fall von Beinmissbildung und Polydactylie beim Frosch.

Von

ALEX. LUTHER.

Mit 1 Tafel und 10 Figuren im Text.

INHALTSÜBERSICHT.

I. Einleitung.

In einer 1913 erschienenen Arbeit kommt B. Dürken zu dem Resultat, dass einseitige Exstirpierung des Auges von *Rana fusca* in einem hohen Prozentsatz der Fälle zu

einer Verkümmerung der Extremitäten führt. Eine solche Entwicklungs-Korrelation zwischen Organen, die im Körper weit von einander entfernt liegen, wäre sehr bemerkenswert, wenn sie wirklich bestände.

D ü r k e n ging bei seinen Versuchen so zu Wege, dass er 10—11 mm langen Larven von *R. fusca* mit dem Galvanokauter ein Auge ausbrannte. Von den so operierten 145 Tieren erreichten 34 ein für die Feststellung der Beinmissbildungen brauchbares Alter. Die Hälfte von diesen Tieren, d. h. 17 Exx., besass mehr oder weniger stark verkümmerte Extremitäten. Diese Missbildungen bestanden bald in einer Verklebung (Syndactylie) und geringen Differenzierung der Finger und Zehen, bald ausserdem in mehr oder weniger starker Verkürzung der Arme und Beine. In extremen Fällen bestanden die Extremitäten aus »gegliederten oder gekrümmten Bildungen von wenigen Millimetern Länge» an denen jede Andeutung von Zehen unterdrückt sein konnte.

Diesen Befund erklärt D ü r k e n folgendermassen. Bei Exstirpation des Auges werden die optischen Bahnen im Mittelhirn in Mitleidenschaft gezogen. Die gekreuzte Mittelhirnhälfte wird deshalb schwächer ausgebildet als normal. Eine ähnliche Korrelation zwischen E x t r e m i t ä t e n und Mittelhirn hatte D ü r k e n (1910, 1911) bei einer früheren Untersuchung gefunden, indem z. B. nach Exstirpation der linken Hinterbeinanlage (ebenfalls durch Brennen) oft die gleichseitige Mittelhirnhälfte reduziert erschien. Andererseits hatte D. (l. c.) gefunden, dass Entfernung einer Beinanlage (durch Brennen) in vielen Fällen hemmend auf die Entwickelung der übrigen Beine einwirkt, dass also in dieser Beziehung eine Korrelation zwischen den Extremitäten besteht. Er sieht im Mittelhirn u. a. ein Assoziationszentrum für die zentralen Bahnen des Auges und der Extremitäten und meint, dass bei frühzeitiger Verkümmerung der dort befindlichen optischen Bahnen, die Bahnen der Extremitäten-Nerven derart beeinflusst werden, dass eine Entwicklungshemmung der Extremitäten erfolgt. — Der Fortfall e i n e s peripheren Organs, des Auges, sollte also, durch Vermittelung des centralen Nervensystems auf die Entwickelung

eines ganz anderen, entfernt gelegenen Organkomplexes — der Extremitäten — hemmend einwirken.

* * *

Bevor mir die Arbeit von Dürken bekannt wurde, hatte ich zu anderem Zweck im Frühjahr 1913 eine Anzahl einseitiger Augenexstirpationen an *Rana esculenta* und *Bombinator pachypus* vorgenommen. Diese Operationen geschahen im Stadium der primären Augenblase, ein Umstand, der betont zu werden verdient, da Dürken (p. 199—200) bei Operationen in jüngeren Stadien (Serie O^{II}) zahlreichere und stärkere Verkümmerungen der Extremitäten erzielte, als bei solchen in älteren Stadien (Ser. O^{I}). Meine Operationsstadien, an denen das Medullarrohr sich eben geschlossen hatte *(Bombinator)*, bez. eine kleine Schwanzknospe schon bemerkbar war *(R. esculenta)*, waren viel jünger als diejenigen von Dürken, welcher *R. fusca*-Larven mit ausgebildeten (Ser. O^{II}) oder bereits vom Operculum überwachsenen Kiemen (Ser. O^{I}) benutzte.

Bei den Operationen benutzte ich die von Spemann (1906; 1912, p. 4—7) in die entwicklungsphysiologische Technik eingeführten feinen Glasnadeln und Haarschlingen. Über dem Auge wurde durch rostral, ventral und kaudal von demselben geführte Schnitte ein Hautlappen begrenzt. Dann wurde derselbe von der Unterlage vorsichtig losgelöst und dorsalwärts umgeklappt. Die primäre Augenblase wurde mit der Glasnadel von der Umgebung losgelöst und schliesslich ihr Stiel dicht beim Gehirn durchtrennt. Nach Herausnahme des Auges wurde der Hautlappen zurückgeklappt, und etwa eine halbe Stunde lang durch eine Glasbrücke in seiner Lage festgehalten. Die Heilung ging gut von statten, sodass am folgenden Tag meist keine Narbe mehr zu erkennen war.

Von den so operierten Tieren wurden drei Exemplare von *Bombinator* und eines von *Rana esculenta* zur Metamorphose gebracht. Dass die totale Exstirpation des Auges in diesen Fällen tadellos gelungen war, wurde an mikro-

skopischen Schnittserien für jedes einzelne Exemplar festgestellt. Alle diese Tiere zeigen völlig normal ausgebildete Extremitäten.[1])

Diese Fälle sprachen gegen den von Dürken aus seinen Experimenten gezogenen Schluss, dass zwischen dem Fehlen des einen Auges und der Verkümmerung der Extremitäten eine Korrelation existiert. Beweisend waren sie jedoch nicht, da es sich um andere Anuren-Arten handelt und die Operationen in einem anderen Stadium ausgeführt wurden als dort. Übrigens hatte ja auch Dürken bei der Hälfte seiner Operationen (soweit sie ein genügendes Alter erreichten) Tiere mit normalen Extremitäten erhalten, und bei der geringen Zahl meiner Tiere könnte eingewandt werden, dass »zufällig» keine Verkümmerungen auftreten, dass solche sich aber wahrscheinlich gezeigt hätten, wenn das Material grösser gewesen wäre. So wenig berechtigt mir der letztere Einwand auch erscheint, musste ich doch mit ihm rechnen.

Ähnliche Einwände wären denkbar inbezug auf die drei von Steinitz (1905) bearbeiteten Fälle, in welchen nach totaler oder partieller Exstirpation des Auges mittelst heisser Nadel sich die Extremitäten normal entwickelten.

Meine Zweifel an der Richtigkeit der Schlussfolgerungen von Dürken wurden dadurch vermehrt, dass ich seine Methode für wenig befriedigend halte. Ein Eingriff mit dem Galvanokauter oder der heissen Nadel lässt sich nur sehr schwer oder garnicht genau begrenzen. Ausser den durch die Hitze direkt getöteten und zerstörten Teilen wird auch deren nächste Umgebung mehr oder weniger stark geschädigt. Erhitzte Körpersäfte können sich innerhalb des Körpers bewegen, bevor sie abgekühlt werden und dadurch etwas entferntere Stellen schädigen. Alle diese Missstände der Methode werden sich besonders fühlbar machen, wenn der operative Eingriff an einem so kleinen Objekt geschieht, wie es der Kopf einer etwa einen Centimeter langen

---

[1]) Ebenso verhalten sich zwei *Bombinator*-Exx., bei denen ein Fragment des Auges erhalten geblieben war.

Froschlarve ist, in dem wichtige Organe dicht gedrängt beisammen liegen. Ebenso wird bei Exstirpierung einer hinteren Extremitätenanlage ausserordentlich leicht die antimere Extremitätenknorpe geschädigt werden. Auch die Anlage der vorderen Extremität liegt inmitten wichtiger Organe.

Neben der rein physikalischen Schädigung der Gewebe durch Hitze kommt noch eine chemische Schädigung, wenigstens als Möglichkeit, in Betracht (Vergl. S. 9 u. ff.).

Diese Zweifel an der Richtigkeit der Resultate Dürken's bewogen mich an demselben Objekt wie er und in einem ähnlichen Stadium einseitige Augenexstirpationen in grösserer Anzahl vorzunehmen, wobei ich die Nachteile einer durch Hitze ausgeführten Exstirpation vermied.

II. Einseitige Augenexstirpation.

Als Material für meine Versuche dienten Larven von *Rana fusca* aus Rostock in Mecklenburg[1]). Sie waren bei der Operation 7—10,5 mm lang und besassen alle freie Kiemen, die jüngsten als wenig entfaltete Kiemenknospen, während bei den älteren die Opercularfalte bereits begonnen hatte vorzuwachsen. Die Augen waren mit einer vollständig abgeschnürten Linse versehen und hatten in der Hauptsache ihre definitive Form, doch war die Cornea noch undurchsichtig oder schwach durchscheinend, sodass die Augen äusserlich oft nur als schwache Vorwölbung der Oberfläche des Kopfes erkannt werden konnten.

Vor der Operation wurden die Tiere mit schwacher Chloretone-Lösung betäubt, in eine ihrer Körperform angepasste Grube eines mit Wachs ausgegossenen Zimmermann-Schälchens gebraucht, und mit Glasnadel und Haarschlinge operiert. In der Regel verfuhr ich dabei so, dass ein dorsoventraler Schlitz durch die Haut, wenig länger als der Bul-

---

[1]) Den Laich sammelte ich in Wiesengräben in der Nähe des Gasthauses »Weisses Kreuz».

bus oculi, dicht kaudal vom Auge oder direkt über demselben (d. h. durch die Cornea-Anlage) angebracht wurde. Dann wurde der Bulbus mit der Nadel von der Cornea, der er bereits ziemlich fest anhaftete, getrennt. Ein leichter Druck mit der Haarschlinge auf die Haut in der Umgebung des Auges genügte, um ein Hervortreten des Bulbus durch den Schlitz zu bewirken. Nun wurde der Bulbus mit der Haarschlinge gefasst und der Opticus nebst den Augenmuskeln mit einem Schnitt der Nadel durchtrennt. Bei einiger Übung konnte die ganze Operation in 1—2 Minuten ausgeführt werden. Die Blutung war meist eine ausserordentlich geringe. In sehr vielen Fällen liess sich überhaupt gar keine wahrnehmen [1]). Die Wunde verheilt sehr rasch, ohne Hinterlassung einer Narbe. — Die grösste Schwierigkeit bei der Operation bietet das Abschneiden des Opticus; es passierte mir nämlich anfangs häufig, dass ein kleiner Tapetumrest an demselben hängen bliebt. Allmälig lernte ich diesen Fehler vermeiden.

In dieser Weise habe ich den 15—20 April 1914 283 Exemplare operiert. Die Tiere wurden meist zu je 5 in einem Zuchtglas vereinigt. Zur Kontrolle der Operation wurden 14 Exx. in den nächsten Tagen nach derselben konserviert. Am 23. und 24. IV. war die Cornea sehr durchsichtig geworden, sodass an den lebenden Tieren eine Kontrolle der Operation vorgenommen werden konnte. Es zeigte sich dabei, dass bei 28 Tieren ein kleiner Tapetumrest stehen geblieben war; oft war derselbe nicht grösser als der Querschnitt des Opticus. Alle diese Tiere wurden von den übrigen, einwandfreien, getrennt, und gesondert aufgezogen.

Bei täglicher Fütterung (meistens mit durch Übergiessen mit heissem Wasser getöteten Kaulquappen) und Wasserwechsel jeden zweiten Tag gediehen die Tiere vortrefflich. In frühen Larvenstadien starben im Ganzen 9 Tiere. Die Metamorphose fand vom 24. V. bis zum 19. VI. statt (meist um den 1. VI. herum). Bis zu diesem Stadium, beziehentlich über

[1]) Bei dem ersten Einstich der Nadel kann es leicht vorkommen, dass die sehr zähe Haut plötzlich nachgiebt und eines der grösseren Gefässe beschädigt wird. Dieses lässt sich durch Übung vermeiden.

dasselbe hinweg, wurden von den einwandfrei operierten Exx. 232 gebracht, ebenso alle 28 mit Tapetumrest versehenen. Alle diese Tiere, bis auf ein einziges der ersteren Kategorie, haben vollkommen normale Extremitäten. Dieses eine Exemplar, das unten näher beschrieben werden soll, zeigt an allen 4 Extremitäten Polydactylie, an den hinteren ausserdem eine starke Verkürzung der Unterschenkel. Schon hier sei erwähnt, dass es von den Missbildungen abweicht, die Dürken durch seine Operationen erzielte.

Zur Kontrolle wurden zwei Gruppen von Tieren aus denselben Laichmassen, wie die operierten Tiere zur Zucht isoliert. Die eine Gruppe umfasste 50 Exemplare, welche sämtlich bis zur Metamorphose aufgezogen wurden; die andere bestand aus 75 Exx., von denen 7 in jugendlichem Alter starben, die übrigen aber zur Metamorphose kamen. Alle diese 118 umgewandelten oder in der Metamorphose getöteten Frösche haben völlig normale Extremitäten.

Was auch die Ursache der bei einem meiner Exemplare aufgetretenen Missbildung sein mag, scheint mir doch soviel aus meinen Versuchen mit Sicherheit hervorzugehen, dass sie nicht durch die Exstirpation des Auges (bez. nicht durch diese allein) bedingt sein kann. Sonst würde es sich nicht um einen Fall von 232 (=0,431 %) — bez. von 260 (=0,385 %), wenn man die Exx. mit Tapetumrest mitzählt — handeln.

III. Exstirpation beider Augen.

Wenn die von Dürken gefolgerte »echte Entwicklungskorrelation» zwischen Augen und Extremitäten existieren würde, so müsste man erwarten, dass sie bei beiderseitiger Augenexstirpation viel deutlicher zu Tage treten würde, als bei einseitiger. Der genannte Verfasser hat denn auch 105 Larven von 14 mm Länge beide Augen ausgebrannt. Diese Operationsserie ergab jedoch keine Resultate; die Tiere starben schon nach 14 Tagen, bis auf eines, das 4 Wochen alt wurde, aber noch zu unentwickelt war, um Ergebnisse zu liefern.

Ich habe am 24. und 25. IV. 1914 38 *Rana fusca*-Larven von 9 bis 11 mm. Länge und ähnlichem Entwicklungsstadium wie die S. 5 erwähnten Tiere beiderseitig operiert. Die Operation geschah in ganz entsprechender Weise wie bei den einseitigen Exstirpationen. Eine am 2. V. vorgenommene Kontrolle (durch die durchsichtige Cornea) ergab bei einem Exemplar auf der einen Seite einen kleinen Tapetumrest; sonst waren die Operationen gut gelungen.

Bei sorgfältiger Pflege entwickelten sich diese Tiere ebenso gut wie die einäugigen. Durch einen unglücklichen Zufall gingen mir 5 von den Tieren verloren[1]), sonst starb nur eines in frühem Alter. Die übrigen 32 Tiere metamorphosierten und ergaben Frösche mit völlig normalen Extremitäten. (Fünf von diesen Tieren leben noch jetzt, c. 19 Monate nach der Metamorphose). Vergl. Fig. 11 der Tafel.

Auch diese Versuchsserie ergab also keinerlei Anhaltspunkte für die Annahme einer Entwicklungskorrelation zwischen Augen und Extremitäten. Sie zeigt im Gegenteil, dass bei beiderseitiger frühzeitiger Exstirpation der Augen die Extremitäten sich vollkommen normal und unabhängig von diesem Eingriff entwickeln können.

IV. Beurteilung der Ergebnisse.

Alle meine obenangeführten Versuchsserien: einseitige Exstirpation der primären Augenblase bei *Bombinator* und *Rana esculenta*, sowie einseitige und beiderseitige Exstirpation der sekundären Augenblase (mit der Linse) bei *R. fusca* ergaben eine von den Augen unabhängige Entwicklung der Extremitäten, ein Schluss, der in schroffem Gegensatz zu den oben angeführten Resultaten Dürken's steht.

Dass ich geneigt war den Grund dieser Differenz in der Methode zu suchen, wurde schon oben (S. 4—5) hervorgehoben.

---

[1]) Zwei Libellen- (Agrioniden-)Larven waren aus Versehen mit Pflanzen in die Zuchtgläser gebracht worden. Dank ihrer grünen Farbe waren sie meiner Aufmerksamkeit entgangen, und konnten, bevor ich sie fand, die 5 Kaulquappen töten.

In welcher Weise das Ausbrennen der Augen die Entwicklung der Extremitäten beeinflussen könnte, blieb allerdings unklar. Verschiedene Möglichkeiten wären denkbar:

1. Durch die Operation könnte irgend ein dem Auge benachbartes Organ, welches korrelative Beziehungen zu den Extremitäten besitzt, geschädigt worden sein.

Auf Grund der Arbeiten von Dürken könnte man geneigt sein zunächst an das zentrale Nervensystem, speziell an das Mittelhirn zu denken. In Anbetracht der bekannten, von Harrison (1904) und Braus (1905) erzielten nervenlosen, sonst normal entwickelten Extremitäten (bez. Extremitäten-Anlagen) wird man jedoch diesen Gedanken fallen lassen, sofern nicht neue Experimente irgend welche Anhaltspunkte für eine Beeinflussung der embryonalen Entwicklung der Extremitäten durch das Nervensystem ergeben sollten.

Man könnte ferner an eine Schädigung irgend eines Organs mit innerer Sekretion denken, etwa an die Hypophyse, deren Notwendigkeit für die Entwicklung der Extremitäten kürzlich von Adler (1914) erwiesen wurde. Wäre es nun leicht verständlich, dass eine Hitze-Schädigung der Hypophyse bei der Augenoperation stattfinden könnte, so bliebe es völlig unerklärt, dass Dürken (1911) ganz ähnliche Verkrüppelungen an drei Extremitäten erhielt, wenn die Anlage der vierten fortgebrannt wurde.

2. Das Brennen könnte durch chemische Einwirkung (S. 5) eine allgemeine Schwächung und die Verkrüppelung der Extremitäten herbeiführen.

Wäre diese Alternative die richtige, so würden die soeben erwähnten Resultate Dürkens beim Fortbrennen einer Extremität verständlich.

Es ist inbezug auf diese Frage wichtig Kenntnis zu nehmen von den Erfahrungen über die Folgen von Verbrennungen, welche in der medizinischen Litteratur niedergelegt sind, und die teils in klinischen Fällen an menschlichem Material, teils durch das Tierexperiment gewonnen wurden. Hauptsächlich dienten dabei Kaninchen, Meerschweinchen

und Mäuse, ausnahmsweise Hunde und Fledermäuse (Eijkman u. Hoogenhuyze) als Versuchsobjekte.

Abgesehen von dem primären Effekt der Verbrennung oder Verbrühung — gewöhnlich einer Schädigung der Haut und des subcutanen Gewebes — treten bekanntlich bei ausgedehnten derartigen Schädigungen Fieber und schwere Störungen in den Funktionen verschiedener Organe auf, so des Gehirns (z. B. Verworrenheit, Delirien, Apathie), des Herzens (kleiner, frequenter Puls), des Magen-Darm-Tractus (Geschwüre, Erbrechen). Nach diesen sekundären Symptomen folgt häufig der Tod.

Dass die Ursache des Todes nicht in der funktionellen Ausschaltung des zerstörten Hautbezirks zu suchen sei, wurde bald erkannt, ebenso, dass es sich nicht um eine Infektion handelte. So suchte man denn nach anderen Gründen und schrieb den letalen Ausgang bald einem Nervenshoc, bald einer massenhaften Zerstörung roter Blutkörperchen, bald einer Eindickung des Blutes durch Flüssigkeitsverlust zu.

Eingehende Untersuchungen von Reiss u. A., besonders aber von Pfeiffer (1905, 1906 a u. b) haben es jedoch zur Gewissheit erhoben, dass es sich in der Hauptsache um eine Selbstvergiftung durch einen in dem Blut Verbrannter auftretenden Stoff handelt. Während Harn (in mässigen Quantitäten) und Serum normaler Exemplare von der eigenen Spezies bei Injektion ohne Schaden vertragen werden, wirken sie, verbrannten Tieren entnommen, auf normale Tiere tödlich. Ferner konnte mit grosser Wahrscheinlichkeit gezeigt werden, dass das Gift ein auch normal in sehr geringen Mengen im Körper vorkommendes Abbauprodukt von Eiweisskörpern ist. Es stammt offenbar aus durch die Hitze geschädigten aber nicht getöteten Zellen, ist also nicht etwa ein Destillationsprodukt der verbrannten organischen Substanzen.[1])

Die Wirkung des betreffenden Stoffes ist teils eine neurotoxische, teils (inbezug auf gewisse Gewebe) eine nekrotisierende.

Dass neben der Vergiftung die schon früher erkannten Faktoren eine grössere oder geringere Rolle spielen, wird dabei anerkannt.

Diese kurzen Andeutungen mögen hier genügen. Inbezug auf die umfangreiche, diesbezügliche Litteratur sei besonders auf die Arbeiten von Wilms (1901), Weidenfeld (1902) und Pfeiffer (1905, 1906 b) verwiesen.

In Anbetracht der erwähnten Tatsachen lag die Vermutung nahe, dass nach den von Dürken ausgeführten

[1]) Nach Spietschka (1910) sind die Giftstoffe jedoch auch in den am Menschen von Verbrennungswunden sich ablösenden Schorfen durch das Tierexperiment nachweisbar.

Exstirpationen giftige Zerfallsprodukte durch Hitze geschädigter Zellen eine allgemeine Schwächung und Entwicklungshemmung bedingt haben könnten. Besonders verständlich wäre eine derartige Schädigung bei den Beinexstirpationen (Dürken 1911), bei denen in vielen Fällen das Brennen mehrmals wiederholt wurde. Es wäre denkbar, dass gerade Organanlagen auf ganz früher Entwicklungsstufe durch das Gift besonders stark geschädigt würden.

Die grosse Sterblichkeit der Tiere in den Zuchten Dürken's spricht sehr für eine schwere allgemeine Schädigung der Tiere durch die Operationen.

V. Versuche über die vermutete Vergiftung durch Brennen.

Ich habe im Frühjahr 1914 versucht durch mehrere Reihen von Experimenten Klarheit inbezug auf die Wirkung durch Brennen geschädigter Gewebe zu gewinnen.

Serie I. Bei dieser Serie (*I/* des Protokolls) wurden jungen *Rana fusca* frische Gewebsstücke andrer gleichaltriger Kaulquappen derselben Art, die mit der heissen Nadel angebrannt waren, in den Körper gebracht. Es ist wahrscheinlich, dass bei dem Brennen, das sehr rasch ausgeführt wurde, nicht alle Zellen der betreffenden Stücke direkt getötet wurden; doch habe ich versäumt diesen Punkt mikroskopisch zu kontrollieren.

Das Material stammte aus demselben Laichklumpen wie das zu der beiderseitigen Augenexstirpation (S. 7) benutzte, war aber 4—5 Tage älter. (Die Operation fand am 29. IV. 1914 statt). Der Kiemendeckel hatte bereits die Kiemen oder doch deren grössten Teil überwachsen. Die Länge der Tiere betrug 11—13 mm.

Wider Erwarten erwies sich diese Operation als sehr schwierig und unsauber. Die angebrannten Stücke besitzen nämlich eine ausserordentlich klebrige und zähe Konsistenz. Schiebt man sie mit der Glasnadel durch eine vorher in die Haut oder die Körperwand geschnittene Öffnung, so folgen sie bei dem Herausziehen der Nadel wieder mit heraus. Nur mit grösster Mühe und Geduld glückt es sie an dem

bestimmten Ort zu deponieren. Dann ist aber oft die Wunde unverhältnismässig gross geworden. Sie schliesst sich relativ langsam und es kann sein, dass ein Teil des eingeführten Materials wieder ausgestossen wird. Auch erfolgt ohne Zweifel bei dem vielen Manipulieren in der Flüssigkeit (ich benutzte Kochsalzlösung von 0,75 %) eine erhebliche Auswaschung des kleinen Gewebsstücks. Ich kann deshalb diesen Versuchen keinen besonderen Wert beimessen.

Im Ganzen habe ich zehn solche Operationen ausgeführt. Drei Tiere starben sehr bald nach der Operation. Den übrigen wurde an der rechten Seite ein angebranntes Gewebsstück eingeführt, und zwar in 5 Fällen in die Leibeshöhle, in einem unter die Haut. In einem Falle, wo das letztere bezweckt wurde, bin ich unsicher, ob nicht auch die Bauchhöhle eröffnet wurde. — Diese 7 Exx. entwickelten sich gut und wurden am Leben gehalten bis die Extremitäten ihre definitive Form erkennen liessen. Alle waren vollkommen normal.

Gewissermassen ähnliche Experimente sind wiederholt an Säugetieren angestellt worden. Weidenfeld (1902 p. 340—341) führte Meerschweinchen abgebrühte und zerkleinerte Hautstücke (der eigenen Art) intraperitoneal ein. Vier derart behandelte Tiere starben, während ein Ex., dem zur Kontrolle ein möglichst gut gereinigtes, frisches Hautstück in ähnlicher Weise in die Bauchhöhle geschoben wurde, am Leben blieb. Hieraus und aus einigen weiteren Versuchen zieht W. den Schluss, dass durch das Kochen der Haut in derselben ein giftiger Stoff gebildet wurde. Diese Resultate sind jedoch von späteren Forschern bei Nachprüfungen nicht bestätigt worden (Helsted 1906 p. 417—425; Pfeiffer 1905 p. 417—418, 1906 b. p. 483, Eijkman und Hoogenhuyze 1906 p. 385—389); vielmehr ist es wahrscheinlich, dass der Tod bei den Versuchen W:s durch Infektion verursacht wurde. Einzelne Tiere, denen gerade besonders grosse Dosen der verbrühten Haut eingeführt waren, konnten am Leben erhalten werden. Es hat sich ergeben, dass kein präformiertes Gift in aufgekochter Haut (der eigenen Art oder Artfremde) vorhanden ist, dass vielmehr die eingeführte Haut bloss als Fremdkörper wirkt.

Serie II. In dieser Versuchsreihe *(Brf)* wurden den Tieren mit der heissen Nadel Brandwunden am Schwanz beigebracht. Der Schwanz wurde aus dem Grunde gewählt, weil eine direkte Mitbeeinflussung von Organen des Rumpfes und Kopfes durch die Hitze hier vermieden werden konnte.

Dabei handelte es sich um ein nicht lebenswichtiges und leicht regenerierendes Organ. Abgesehen von der etwaigen chemischen Wirkung war also eine allgemeine Schädigung oder Schwächung des Organismus nicht zu befürchten.

Diese Serie umfasste insgesamt 70 Exx. von *Rana fusca*, die am 30. IV. 1914 operiert wurden. Sie waren bei Ausführung der Operation 10 bis 13 mm. lang und hatten schon fast oder ganz überwachsene Kiemen.

Bei 50 Exx. *(Brf 1—50)* wurde in halber Länge des Schwanzes eine Kerbe in den ventralen Flossensaum eingebrannt, welche dorsal die Muskulatur erreichte [1]). Das Brennen geschah in der Weise, dass das mit Chloretone betäubte Tier auf nasses Löschblatt gelegt, rasch mit einer erhitzten Stahlnadel gebrannt, und dann wieder in Wasser gebracht wurde. 8 von den so operierten Tieren starben in den nächsten Tagen. Die übrigen 42 verhielten sich insofern verschieden, als bei 15 Exx. der Schwanz gerade blieb und nach Verheilung und Regeneration des Ausschnitts völlig (oder fast völlig) normal erschien; bei 22 Exx. trat eine ventral gerichtete Knickung des distalen Schwanzendes an der operierten Stelle ein; bei 5 wurde die distale Hälfte des Schwanzes ganz abgestossen und dann regeneriert. Ohne Zweifel sind diese Unterschiede auf eine verschiedene Hitze der Nadel zurückzuführen indem bei schwacher Hitze nur der Flossensaum, bei stärkerer auch die Muskulatur und axiale Teile geschädigt wurden.

Bei 20 Tieren *(Brf 51—70)* wurde die distale Hälfte des Schwanzes quer abgebrannt. Sie wurde später vollkommen regeneriert.

Alle 62 Exx. dieser Serie, die zur Metamorphose kamen, hatten völlig normale Extremitäten.

Das Ergebnis dieser beiden Versuchsserien vom Jahre 1914: Einführung angebrannter Gewebsteile und Brennen des Schwanzes, war also ein durchaus negatives inbezug auf die vermutete toxische Wirkung von organischen Zerfallsprodukten, die als Folge einer Schädigung durch Hitze entstehen. Ich hielt jedoch diese Experimente nicht für entscheidend und habe 1915 noch drei Serien von Versuchen an *Rana fusca* (aus Finnland) angestellt.

Serie III. Die Versuche von D ü r k e n: einseitige Augenexstirpation durch Hitze, wurden wiederholt. 40 Larven,

---

[1]) Aus Versehen wurde die Kerbe bei einem Ex. dorsal statt ventral angebracht.

8—11 mm lang, teils mit freien Kiemen, teils mit halb oder ganz überwachsenen, wurde mit der Roux'schen Nadel das rechte Auge zerstört. 1 Ex. starb früh; eines wurde kurz vor der Metamorphose getötet; 38 metamorphosierten. Die 39 letzteren Exx. hatten völlig normale Extremitäten.

Serie IV. Das rechte Labyrinth wurde bei 50 Larven von 10—11 mm mit beginnender Überwachsung der Kiemen mittelst der Roux'schen heissen Nadel zerstört. Ebenso wie das oben (S. 12) geschilderte Anbringen von Brandwunden am Schwanz bezweckte dieser Versuch eine Prüfung der Frage, ob nicht das Organ, das durch die Hitze geschädigt wurde, für die Entstehung von Deformationen der Extremitäten gleichgültig sei. An dieser Stelle, die dem Herzen und anderen zentralen Organen nahe liegt, konnte man eher eine Vergiftung erwarten als am Schwanz. — Die Sterblichkeit in frühem Alter war bei dieser Serie gross, sodass nur 25 Tiere metamorphosierten. Eines wurde kurz vor der Metamorphose getötet. Die Extremitäten dieser 26 Tiere sind vollkommen normal.

Serie V. 40 Larven, in demselben Stadium wie das Material der Serie IV, wurde mit der heissen Nadel die rechte Vorniere zerstört, was in verschiedener Ausdehnung gelang. Da bei den Säugetieren erfahrungsgemäss das Verbrennungsgift mit dem Harn ausgeschieden wird, war es denkbar, dass auch bei Kaulquappen nach Zerstörung der einen Niere das Gift langsamer als normal aus dem Körper entfernt werden würde und seine Wirkungen deshalb deutlicher hervortreten könnten. — Bei der Operation wurde, wie es sich später erwies, in vielen Fällen auch die Anlage der rechten Vorderextremität zerstört oder geschädigt, was bei der Lage dieser Anlage dicht an der Vorniere (vgl. Braus 1909, Ekman 1912) sehr verständlich ist. Auch hier war die Sterblichkeit sehr gross. Nur 19 Exx. kamen zur Metamorphose. Von diesen sind bei 7 alle 4 Extremitäten vollkommen normal; bei zweien ist die rechte Vorderextremität verkümmert (bei einem fehlt die Hand, bei dem anderen sind je zwei Finger mit einander syndactyl vereinigt). Bei den übrigen 9 fehlt

die Extremität ganz [1]). An allen Tieren der beiden letzteren Kategorieen sind die drei übrigen Extremitäten normal.

VI. Ergebnisse der Versuche über die vermutete Vergiftung durch Brennen.

Die fünf zuletzt besprochenen Versuchsserien ergaben keine Stütze für meine Vermutung, dass die Verkümmerung der Beine auf eine durch das Brennen verursachte Vergiftung zurückzuführen sei.

Zugleich aber bestätigt die dritte Serie durchaus die aus meinen früheren Versuchen gezogene Schlussfolgerung, dass die von Dürken angenommene »echte Entwicklungskorrelation» zwischen Auge und Extremitäten nicht existiert.

Auf Grund des von Dürken (1911) zur Erklärung der abweichenden Fälle geschaffenen Begriffs der »unstarren Bindung der Korrelation» könnte man natürlich auch fernerhin an der von ihm gefolgerten Korrelation festhalten. Bei objektiver Betrachtung der Dinge wird man jedoch zugeben müssen, dass das Vorkommen eines Falles von Extremitätenmissbildung unter 232 mit kalter und 39 mit heisser Nadel einseitig operierten Tieren, im ganzen also unter 271 Fällen (oder, wenn man die Exx. mit Tapetumrest — vgl. S. 6 — mitzählt, 260+39=299 Fällen), und keiner Missbildung bei 32 beiderseitig operierten Tieren, nicht gut mit dem Begriff einer korrelativen Entwicklung vereinbar ist.

Inbezug auf die Serie V verdient es noch besonders hervorgehoben zu werden, dass in den 9 Fällen, in denen die Anlage der rechten vorderen Extremität frühzeitig total zerstört wurde, die übrigen Extremitäten dadurch in keiner Weise beeinflusst wurden (vgl. die übereinstimmenden Resultate von Braus 1906). Eine »Entwicklungskorre-

[1]) Vier von diesen 9 Exx. zeigen auf der armlosen Seite das von Braus (1906) bei *Bombinator* beschriebene Perforationsloch im Operculum.

lation» der Extremitäten unter einander, wie sie D ü r k e n (1911) zu finden glaubte, tritt hier also ebenfalls nicht in Erscheinung.

Wie die von D ü r k e n (1913) beobachteten Missbildungen zu erklären sind, ob etwa z. B. eine besondere Disposition seines Materials dabei eine Rolle spielt, bleibt unentschieden.

VII. Das Polydactylie aufweisende Exemplar.

Es wurde schon oben erwähnt, dass eines der *Rana fusca*-Exemplare, denen ein Auge exstirpiert war, Polydactylie im Verein mit einer Verkürzung der Unterschenkel aufwies. Dieser Fall soll hier näher erörtert werden.

Das betreffende Exemplar war zusammen mit vier anderen am 17. IV. 1914 in der S. 5—6 beschriebenen Weise operiert worden (Protokoll *Auf 191—195*). Die Tiere hatten bei der Operation eine Länge von 9—9,5 mm. Am 23. IV. habe ich notiert: »Bei einem Ex. Pigment in der Augengegend; unsicher ob darunter Tapetumrest. Übrige vier sicher ohne Tapetum». Während der Larvenperiode habe ich an den Tieren nichts Auffallendes bemerkt. Sie metamorphosierten 29. V—13. VI. (Datum des Durchbrechens des ersten Vorderbeins.) Das letztere Datum gilt für das abnorme Tier. Erst am 14. VI. fiel mir die eigentümliche Gestalt der Extremitäten desselben auf. Leider war das Tier sehr schwach, so dass ich es noch an demselben Tag konservierte um es nicht zu verlieren. Die Oberschenkel wurden lebhaft hin- und herbewegt, dagegen habe ich an den Unterschenkeln und Füssen keine selbständigen Bewegungen beobachtet. Über die Bewegungen der Vorderextremitäten habe ich leider keine Beobachtungen angestellt.

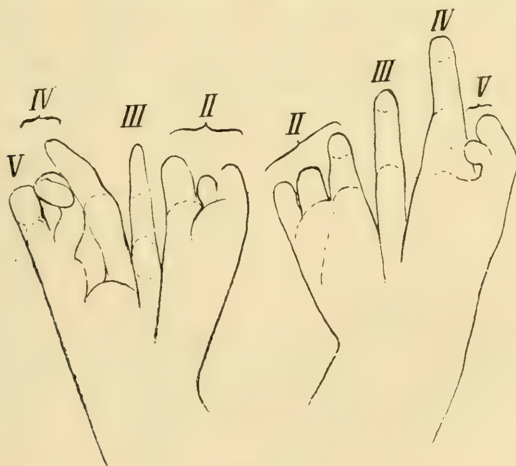
Fig. 1 und 2 der Tafel zeigen die äussere Gestalt des Tieres. Es steht mitten in der Metamorphose. Die Resorption des Schwanzes ist noch in ihrem Beginn, am Kopf ist die Umwandlung des Larvenmauls in die definitive Form erst zur Hälfte vorgeschritten. Kopf und Rumpf zeigen —

abgesehen von dem Fehlen des rechten Auges — nichts Aussergewöhnliches.

Um so merkwürdiger sind die Extremitäten. Die Hände und Füsse weichen in sehr ähnlicher Weise von dem typischen Verhalten ab. Während äusserlich normal an den vorderen Extremitäten 4 Finger, an den hinteren 5 Zehen sichtbar sind, finden sich hier, — mehr oder weniger deutlich ausgebildet — überall 7 Finger bez. Zehen. Dabei sind die mittleren Finger und Zehen annähernd normal gestaltet, die äussersten (d. h. radialen und ulnaren bez. tibialen und fibularen) dagegen in abnormer Zahl und Gestalt vorhanden.

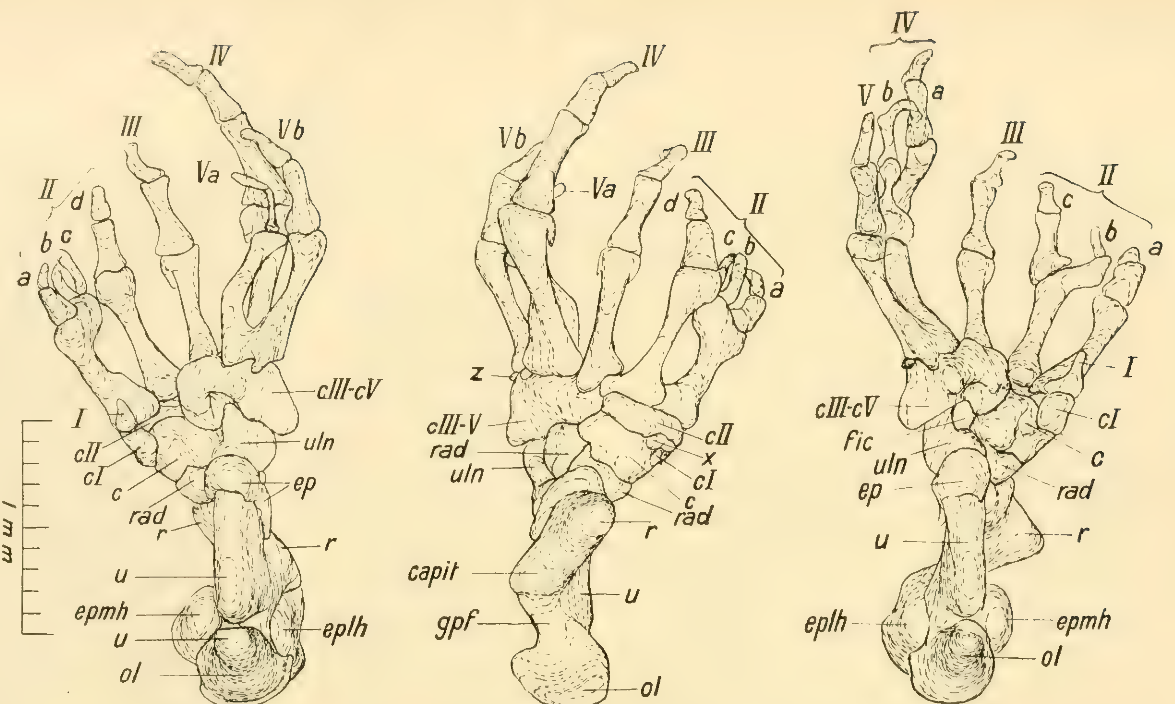
Vorderextremitäten.

Beide Hände stimmen darin überein, dass der III. Finger ganz frei und normal entfaltet ist. Radial wie ulnar von ihm findet sich eine Gruppe von je drei untereinander mehr oder



Textfigur 1.
Schematische Umrisszeichnung der Hände des polydactylen Exemplars. Volare Ansicht. Vgl. Text.

weniger stark verwachsenen und nur zum Teil vollständig ausgebildeten Fingern, von denen die dem III. benachbarten am besten entfaltet sind. Am mangelhaftesten erscheint überall die Ausbildung des nächstäussersten Fin-



Textfigur 2—4. Rekonstruktionen des knorpeligen Skelets der vorderen Extremität des polydactylen Exemplars *(Rana fusca)*. Schnittdicke 20 μ; jeder Schnitt ist eingezeichnet. Die links angebrachte Skala entspricht als Ganzes 1 mm.

Textfigur 2. Unterarm und Hand der linken Seite; volare Ansicht.

Textfigur 3. Desgleichen; dorsale Ansicht.

Textfigur 4. Rechter Unterarm mit Hand; volare Ansicht.

Für die Textfigg. 2—4 gelten die Bezeichnungen:

I—V = 1—5 Finger.
c = Centrale.
cI, cII, cIII-V = Carpale I, u. s. w.
capit = Capitulum ossis antibrachii.
ep = distale Epiphyse des Os antibrachii.
eplh = Epicondylus lateralis humeri.
epmh = » medialis »
fic = Foramen intercarpale.
gpf = Gelenkpfanne des Ellbogengelenks.
ol = Olecranon.
r = Radius.
rad = Radiale.
u = Ulna.
uln = Ulnare.

gers (also des mittleren der 3-Finger-Gruppen). In bezug auf Einzelheiten verweise ich auf die etwas schematische Textfig. 1 an der die Finger in einer Ebene ausgebreitet gedacht sind, sowie auf die Photographieen, Figg. 3—6 der Tafel.

Die Arme sind äusserlich normal gebaut, die Unterarme jedoch sehr dick.

Beide Arme wurden oberhalb des Ellbogengelenks vom Körper abgetrennt, in Schnittserien zerlegt und das Skelet graphisch rekonstruiert [1]). In den Textfiguren 2—4 sind die röhrenförmigen Verknöcherungen der Diaphysen nicht eingezeichnet sondern an den langgestreckten Skeletstücken nur die Knorpel dargestellt. An den Carpalia dagegen wurden die vorhandenen Verknöcherungen mit eingezeichnet.

Das Os antibrachii ist verhältnismässig kurz und dick und eigentümlich umgeformt. Seine beiden, äusserlich völlig verwachsenen Komponenten, Radius *(r)* und Ulna *(u)*, lassen sich an Schnitten als von dünnen Knochenröhren umgebene Knorpelstücke gut unterscheiden. Ersterer ist kurz und gedrungen und kreuzt sich mit der Ulna in spitzem Winkel. Die Ulna ist innerhalb der knöchernen Diaphyse zerfallen in ein kurz kegelförmiges proximales Stück am Olecranon *(ol)* und ein längeres distales. Als Ganzes ist das Os antibrachii derart umgeformt, dass die proximale Gelenkfläche von der endständigen Lage auf die radiale Seite (bez. die dem Dorsum manus entsprechende Seite) verschoben erscheint. Das Olecranon umfasst dabei hinten die Eminentia capitata humeri. Bemerkenswert ist, das die proximale und die distale Epiphyse *(ep)* des Unterarmknochens auf der radialen Seite über die Oberfläche der Diaphyse hinweg mit einander zusammenhängen.

Der Carpus ist in der Hauptsache normal ausgebildet, nur sei erwähnt, dass am Radiale *(rad)* dorsal eine Zusammensetzung aus zwei Teilen durch eine tiefe Furche ange-

---

[1]) Da die Streckung der Schnitte etwas ungleichmässig ausgefallen ist, finden sich an den Rekonstruktionen kleine Ungenauigkeiten (Verschiebungen), die bei einem Vergleich der Dorsal- und Ventralseite hervortreten, sachlich aber von keiner Bedeutung sind.

deutet ist. Ob diese beiden Stücke den von Schmalhausen (1907) als Radiale und Radiale externum bezeichneten Stücken entsprechen, muss ich dahingestellt sein lassen. An der Dorsalseite der linken Hand liegt ferner zwischen Centrale *(c)*, Carpale I *(cI)* und Carpale II *(cII)* ein kleiner überzähliger Knorpel (Textf. 3 *x*).

Erst an den Metacarpalia zeigt sich die Polydactylie.

Das Rudiment des I. Fingers *(I)* ist beiderseits in normaler Gestalt vorhanden und sitzt einem normalen Carpale I *(cI)* auf.

Das im Vergleich mit dem typischen Verhalten vergrösserte Carpale II *(cII)* trägt dagegen überzählige Finger. Rechts sind zwei Metacarpalia vorhanden, von denen das äussere einfach ist, das dem III. Finger benachbarte aber distal, in der Gegend des Metacarpo-phalangealgelenks einen starken, radialwärts gerichteten Fortsatz besitzt, dessen Ende ein kleines Phalangenglied *(II b)* trägt. An der Ursprungsstelle des Fortsatzes sitzen diesem Metacarpale zwei Phalangenglieder auf *(II c)*. Hier ist also eine Spaltung des Fingers vom Metacarpo-phalangealgelenk an vorhanden. Links trägt das Carpale II in gleicher Weise zwei kräftige Metacarpalia. Hier ist aber das radialere Metacarpale distal stark verbreitert und im Metacarpo-phalangealgelenk gegabelt. Ein radialer Ast besteht aus zwei kurzen Phalangengliedern *(II a)*. Ausserdem sind noch neben einander zwei schwache, gebogene Phalangen *(IIb+c)* vorhanden, die distal in einander übergehen und in denselben Finger eingeschlossen sind. Hier ist also vom Metacarpo-phalangealgelenk an eine Spaltung in drei Finger angedeutet. Das dem III. Finger benachbarte Metacarpale trägt in normaler Weise einen zweigliedrigen Finger. — An beiden Händen entsprechen offenbar die zwei dem Carpale II aufsitzenden Finger zusammen dem II. Finger der normalen Froschhand.

Der III. Finger ist rechts und links auch inbezug auf das Skelett normal gebaut.

Die ulnare Gruppe von 3 Fingern verhält sich an den beiden Händen verschieden. Links ist der an seiner Länge leicht erkennbare IV. Finger normal gebaut. Rechts dage-

gen ist er distal vom Metacarpale gespalten und trägt einen 3 gliederigen inneren (radialen, *IV a*) und einen 2 gliedrigen äusseren (ulnaren) Ast *(IV b)*. Letzterer ist abnorm gestaltet indem sein distales Glied hakenförmig gekrümmt ist. Diesen hakenförmigen Fortsatz könnte man als eine zweite Phalanx deuten, die mit der Grundphalanx verwachsen ist.

Der V. Finger ist im Gegensatz zum IV. rechts ungespalten, hat allerdings nur 2 Fingerglieder (normal drei). Links (Textf. 2) ist er derart verdoppelt, dass die Metacarpalia ganz proximal in einander übergehen, distalwärts aber die Finger getrennt sind. Der ulnare Finger *(V b)* ist gut entfaltet und trägt zwei Fingerglieder. Der andere Finger *(V a)* erscheint, offenbar infolge des engen Raumes, volarwärts vom IV. Finger verschoben. Während sein Anteil des gespaltenen Metacarpale V kräftig, wenn auch etwas verbogen, ist, sind seine distalen Teile, zwei Phalangenglieder, sehr dünn und verkümmert.

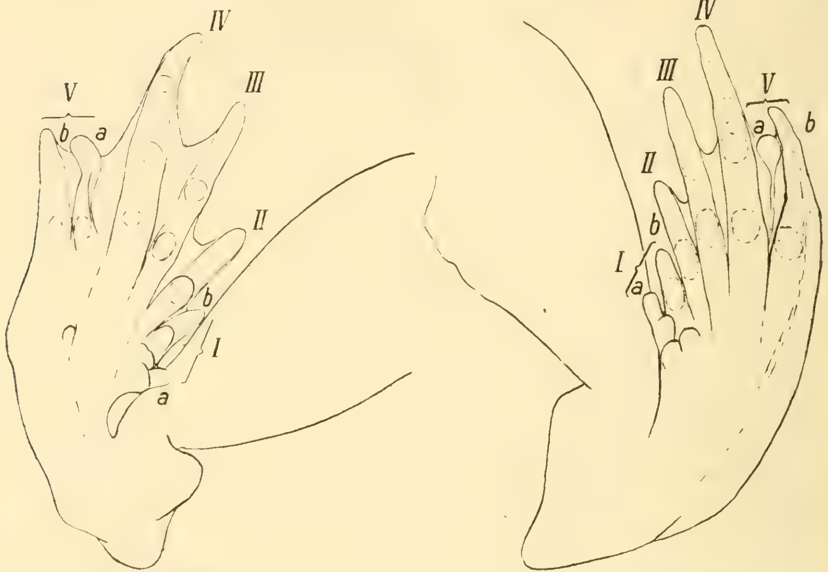
An der rechten Hand sind also die dem III. Finger benachbarten Digiti (II b und IV) distal gespalten, die äussersten (II a und V) aber einfach, an der linken umgekehrt die ersteren einfach, die letzteren verzweigt.

Von der normalen Froschhand weichen beide Hände auch insofern aber, dass dort der II. Finger länger ist als der III, während hier vom Finger II a die Länge der Finger bis zum IV (bez. IV a) gleichmässig zunimmt, um dann wieder gegen den ulnaren Rand abzunehmen. (Eine Ausnahme macht der verkümmerte Finger V a der linken Hand). Diese allgemeine Konfiguration der Hand kommt auch in der reduzierten Phalangenzahl des V. Fingers zum Ausdruck.

Hintere Extremitäten.

Beide Beine und Füsse sind äusserlich in sehr ähnlicher Weise verändert. Auffallend ist besonders die Verkrüppelung und starke Verkürzung der Unterschenkel (vergl. die Photographieen Figg. 1—2 und 7—10 der Tafel sowie Textfigg. 5 u. 6). Am Fuss sind die Zehen II, III und IV annähernd normal entfaltet und durch die Schwimmhaut unter einander

verbunden. Auch die am fibularen Rand des Fusses befindliche Zehe *(V b)* ist von der Norm wenig abweichend. Zwischen ihr und der IV. Zehe findet sich aber rechts eine deutliche Zehe *(V a)*, links eine Andeutung einer solchen, indem



Textfigur 5. Textfigur 6.

Textfigur 5 u. 6. Schematische Umrisszeichnung der Füsse des polydactylen Exemplars. Plantare Ansicht.

die Schwimmhaut an der betreffenden Stelle einen ansehnlichen Ballen trägt, der über ihren Rand vorspringt. Von diesem Ballen lässt sich proximalwärts ein verdickter Streifen verfolgen. Tibial sind an Stelle des Hallux zwei Zehen vorhanden, beide kurz aber deutlich.

Die Textfiguren 7—9 geben Rekonstruktionen des Skelets wieder. Auch hier zeigt sich die grosse Übereinstimmung zwischen rechts und links.

Der Femur ist in der Hauptsache normal gestaltet.

Dagegen stellt das Os cruris (Textf. 7 *ocr*) eine dicke, annähernd trapezoidische Platte dar, die in der Fläche eine Durchbohrung besitzt. Es ist bei dem ersten Anblick sehr schwer dieses Gebilde auf die typische Form des Unterschen-

kelknochens zurückzuführen. Das Kniegelenk und das Crurotarsalgelenk sind einander stark genähert und eine einheitliche knorpelige Epiphyse (Textf. 8 *ep*) erstreckt sich von dem einen zu dem anderen. Der übrige Teil des Skeletstücks ist äusserlich knöchern. Im Inneren finden sich aber d r e i gesonderte Knorpelstäbe (Textf. 8 u. 9 *f*, *t*, *f1*), die jeder in einer besonderen röhrenförmigen Knochenhülle stecken. An dem der Epiphyse abgewandten Ende gehen die Knochenröhren der Knorpel *f* und *f1* kontinuierlich in einander über, wobei der Zwischenraum zwischen den Knorpelstäben einen Markraum enthält. Die Knochenhülle des mittleren, viel breiter zapfenförmigen, Stückes *(t)* endigt dagegen blind bis auf eine kleine, in den Markraum führende Öffnung.

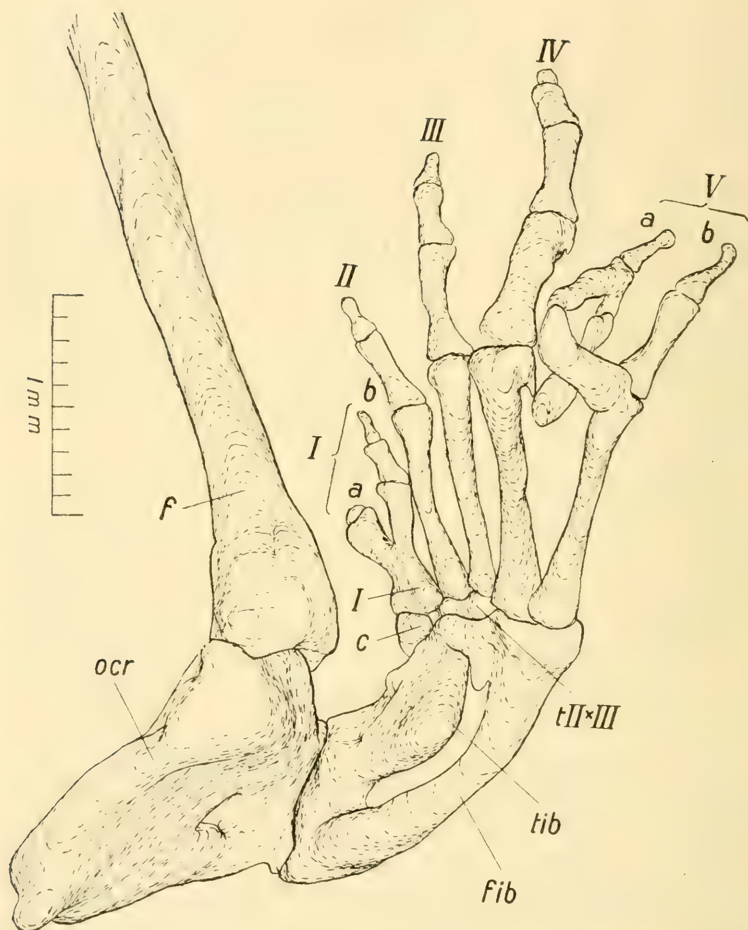
Ich kann mir dieses Verhalten nur so erklären, dass die äusseren Knorpel *f* und *f1* die Fibula repräsentieren, die bogenförmig gekrümmt und an einer Stelle zu Gunsten eines Markraums resorbiert worden ist, während der mittlere Knorpelzapfen *(t)* die Tibia darstellt. Die tibiale Seite des Os cruris erscheint also ausserordentlich stark verkürzt und verbreitert, die fibulare aber entsprechend bogenförmig ausgedehnt.

Die an den Epiphysen unter einander knorpelig zusammenhängenden Tibiale *(tib)* und Fibulare *(fib)* sind besser ausgebildet, zeigen aber wiederum eine Verkrümmung, indem das Tibiale verkürzt und verdickt, das Fibulare aber schwach bogenförmig gedehnt und gekrümmt erscheint.

Die Reihe der Tarsalia (*tI*, *tII* + *III*) sowie das Centrale *(c)* sind r e c h t s annähernd normal entfaltet. — L i n k s ist eine Abweichung vom typischen Verhalten insofern vorhanden, als das Centrale (*c1* + *2*) und das Tarsale I verdoppelt sind.

Das Metatarsale I ist an beiden Füssen in ganz ähnlicher Weise distal gespalten und verdoppelt. Der mehr radial gelegene Ast trägt ein Phalangenglied *(a)*, der mehr ulnar gelegene *(b)* dagegen zwei, welches letztere Verhalten der für die 1 Zehe typischen Zahl entspricht.

Die Metatarsalia und Zehen II, III und IV sind durchaus normal gestaltet.



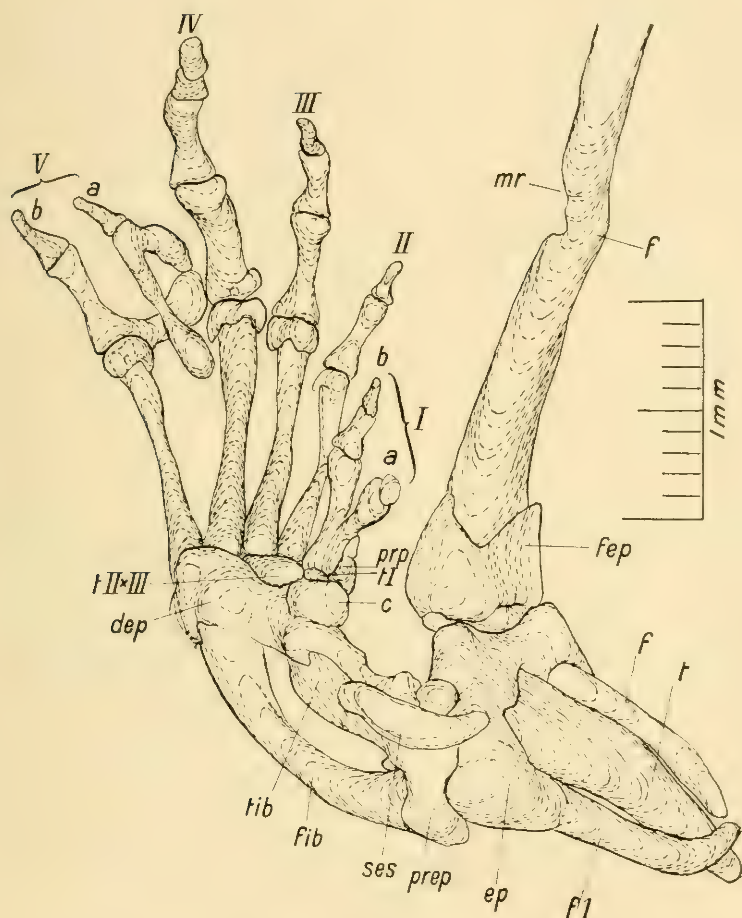
Textfigur 7.

Textfiguren 7—9. Rekonstruktionen (wie Textf. 2—4) des Skelets der hinteren Extremität des polydactylen Exemplars *(Rana fusca)*.

Textfigur 7. Rechte Hinterextremität in Dorsalansicht. Knochen und Knorpel sind rekonstruiert.

Textfigur 8. Rechte Hinterextremität von der Plantarseite; nur Knorpel rekonstruiert.

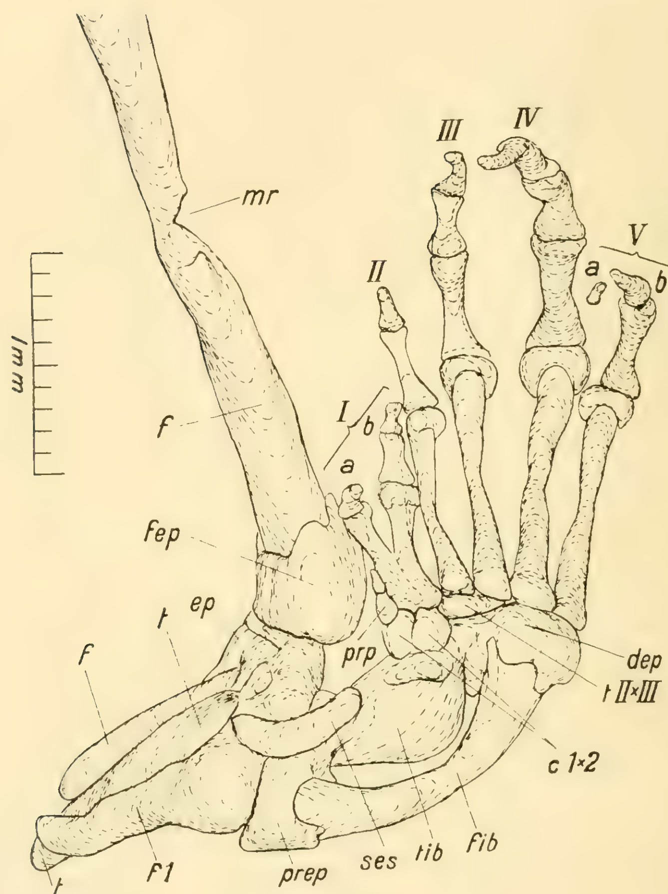
Textfigur 9. Linke Hinterextremität von der Plantarseite; nur Knorpel dargestellt.



Textfigur 8.

Für die Textfigg. 7—9 gelten folgende Bezeichnungen:

I—V = 1—5 Zehe.
c = Centrale.
c 1×2 = verdoppeltes Centrale.
dep = distale Epiphyse von Tibiale und Fibulare.
ep = Epiphyse des Os cruris.
f, f1 = Fibula.
fep = distale Epiphyse des Femur.
fib = Fibulare.
mr = Markraum.
ocr = Os cruris.
prep = proximale Epiphyse von Tibiale + Fibulare.
prp = Praepollex.
ses = sesamoides Skeletstück.
tI, tII×III = Tarsale I, Tarsale II+III.



Textfigur 9.

Am linken Fuss (Textf. 9) ist das auch mit der V. Zehe *(V b)* der Fall. Zwischen ihr und der IV. Zehe liegt jedoch neben dem distalen Phalangenglied ein kleiner Knorpel *(a)*, der offenbar eine Verdoppelung des letzteren repräsentiert. — Komplizierter gestaltet ist die entsprechende Verdoppelung an dem rechten Fuss (Textf. 7—8). Der überzähligen distalen Phalange *(V a)* schliesst sich nämlich proximalwärts ein Λ-förmiges Skelettstück an, — offenbar eine unvollständig verdoppelte proximale Phalange. Die beiden Schenkel des Stückes sind von verschiedener Länge. Der kürzere

geht, die Reihe direkt proximalwärts fortsetzend, in ein phalangenähnliches Skelettstück über, das ein kümmerlich ausgebildetes überzähliges Metatarsale V darstellen dürfte. Dieser Mittelfussknochen erreicht jedoch den Tarsus bei weitem nicht, sondern ist an seiner Basis in Weichteile eingebettet. Der längere Ast der proximalen Phalange tritt mit einem starken radialwärts gerichteten Vorsprung[1]) der Epiphyse des sonst normalen Metatarsale V in Verbindung. (Vgl. die ähnliche Missbildung am Finger II a der linken Hand).

An beiden Füssen findet sich also eine unvollständige Verdoppelung der beiden randständigen Zehen, wobei stets die auf der radialen Seite gelegene Zehe *(I a, V a)* die schwächer entfaltete ist. Inbezug auf die I Zehe fügt sich diese schwächere Entfaltung des radialeren Astes durchaus dem allgemeinen Bauplan des Fusses, indem dadurch eine gleichmässige Abnahme der Zehen von der IV. bis zum Fussrand zu stande kommt. Dagegen lässt sich die zwischen die IV. und V. Zehe eingeschaltete, schwach entwickelte Verdoppelung der letzteren Zehe *(V a)* durchaus nicht in dieses Schema einfügen. (Wir finden hierin eine Übereinstimmung mit der linken Hand, weniger mit der rechten.)

Vergleich der Befunde an beiden Extremitätenpaaren und Beurteilung derselben.

Die Art der Missbildung zeigt an beiden Extremitätenpaaren eine grosse Übereinstimmung.

Am Unterarm wie am Unterschenkel sind die proximale und die distale Gelenkfläche einander stark genähert, wobei die einander serial homodynamen Stücke Radius und Tibia stark verkürzt und verbreitert sind und zwischen den Gelenken liegen, Ulna und Fibula aber um das ihnen sonst

[1]) Dieser Fortsatz, der auch als selbständiges Skeletstück betrachtet werden kann, ist ventral vom Metatarsale V getrennt, geht jedoch dorsal in dieses sowohl wie in die Grundphalanx von *Vb* über (vgl. Textf. 7 u. 8).

parallel gestellte Skeletstück bogenförmig gekrümmt sind. Die von ihren Röhrenknochen umgebenen Knorpel der Elle und des Wadenbeins sind in gleicher Weise an einer Stelle durch einen Markraum unterbrochen. Am Unterarmknochen wie am Unterschenkelknochen stehen die Epiphysen kontinuierlich mit einander in Verbindung. Alle diese Abweichungen von dem normalen Verhalten treten an der vorderen Extremität weit weniger hervor als an der hinteren.

Das Wesentlichste an dieser Missbildung ist die Verkürzung, richtiger das mangelnde Wachstum des radialen bez. des tibialen Randes des ganzen Skelettstücks. Indem hier das Längenwachstum gehemmt wurde, im übrigen aber die Wachstumstendenz der Skeletanlagen beibehalten blieb, geschah die Ausdehnung lateralwärts. Bei der Tibia könnte man wohl sogar auf den Gedanken kommen, dass sie, ähnlich wie die Fibula, in der Mitte umgeknickt sei, worauf die beiden einander parallelen Hälften der Länge nach verwachsen wären. Der Zusammenhang der Epiphysen wäre dann ein sekundärer. Wenn wirklich eine solche Knickung des Unterschenkels eingetreten wäre, so müsste man erwarten, dass sie auch an den grossen Stämmen der Nerven und Gefässe zum Ausdruck gekommen wäre. Das ist nicht der Fall; letztere ziehen vielmehr annähernd parallel der Richtung des Femur bis zum Cruro-tarsalgelenk. Wir haben uns also wohl vorzustellen, dass die Tibia direkt, in der Richtung des geringsten Widerstandes, in die Breite gewachsen ist.

In der ebenfalls gekrümmten proximalen Reihe des Tarsus finden wir eine entsprechende Wachstumshemmung des Innenrandes (des tibialen Randes) sowie an dieser Stelle einen Zusammenhang der proximalen und distalen Epiphyse.

Auch der Umstand, dass die den II. Finger repräsentierenden Digiti an beiden Händen kürzer sind als der III. Finger, während der II. Finger normal länger ist als der III. (vgl. S. 21), gehört offenbar in dieselbe Kategorie von Abweichungen. Es handelt sich wieder um eine Wachstums-

hemmung eines am inneren (radialen) Rand der Extremität gelegenen Teils.

Über die Ursache aller dieser Wachstumshemmungen lässt sich dem anatomischen Bild nichts direkt entnehmen. Denn dass die Verschmelzung der distalen und proximalen Epiphysen nicht etwa eine hemmende Ursache, sondern eine Folge der Hemmung ist, darf wohl angenommen werden.

Die Vermehrung der Finger und Zehen ist offenbar durchweg als Schizodactylie zu bezeichnen. Die Verdoppelung betrifft bald nur die distalste Phalange (Zehe V rechts), bald (Finger II und Zehe II, Finger V links) erstreckt sie sich auch auf die Metacarpalia bez. Metatarsalia, einmal (linker Fuss) dehnt sie sich sogar auf den Tarsus aus, indem Tarsale I. und Centrale durch je zwei Stücke repräsentiert sind. In drei Fällen ist der eine von zwei durch totale Verdoppelung entstandenen Digiti an der distalen Grenze des Metacarpale noch einmal in zwei oder drei Strahlen gegabelt.

Eine spiegelbildlich symmetrische Ausbildung der überzähligen Teile oder eine Verdoppelung der Extremitäten wie sie bei Tetrapoden überhaupt vorkommt und auch beim Frosch in vielen Fällen beobachtet worden ist, lässt sich nirgends sicher erkennen. Darin unterscheidet sich mein Fall auch von einigen von Dürken (1911, p. 224, 225, 242, 266, Fig. 10 u. 11) beobachteten Fällen, wo nach Exstirpation der einen Hintergliedmasse die andere Polydactylie aufwies »die sich bis zur völligen Hypermelie» steigern konnte. Dass es sich in diesen letzteren Fällen um durch Verletzung und darauf folgende Superregeneration (Tornier) erzielte Polydactylie handelt, unterliegt, wie Dürken es selbst erkannt hat, keinem Zweifel. Bei meinem Exemplar ist, angesichts der grossen Übereinstimmung in der Art der Missbildung auf beiden Seiten und an beiden Extremitätenpaaren an eine Zurückführung auf mehr oder weniger zufällige Verwundungen und darauf erfolgte Superregeneration nicht zu denken.

Es müssen also irgendwelche innerhalb des Organismus selbst sich findende Umstände sein, die die Monstrosität bewirkt haben.

Auf Grund des oben geschilderten Baues lässt sich vermuten, dass das Anlagematerial der Finger und Zehen in einem frühen Stadium der Extremitätenentwicklung gespalten wurde. Dieses könnte, wie ich mir vorstelle, durch abnorm wirkende Druck- und Zugkräfte geschehen, ohne dass es zu einer Bildung von Wunden käme. Für das Vorhandensein solcher abnormer Druck- und Zugwirkungen sprechen besonders die oben erörterten Missbildungen des Unterarms und Unterschenkels, denn wenn sehr frühzeitig eine starke Hemmung des Wachstums an der radialen bez. tibialen Seite eintritt, während die ulnare bez. fibulare Seite weiter wächst, so müssen die dabei entstehenden Stauungen und Dehnungen auch weiter distal gelegene Teile der Extremität beeinflussen.

Man könnte sich z. B. denken, dass infolge solcher Wachstumsanomalieen in einem sehr frühen Stadium die Anlage der Hand stark gedehnt wurde, die Zellen also, welche die prospektive Bedeutung hatten, die Finger zu bilden, von einander weiter entfernt wurden als normal. Wenn später der Zusammenschluss zur morphologisch erkennbaren Organanlage geschah, also die Verdichtung und stärkere Zellvermehrung innerhalb des betreffenden Blastems erfolgte, so hätte dieses um zwei oder mehr Zentren anstatt um eines stattgefunden. Diese partiellen Anlagen der Digiti hätten sich dann zu je einem ganzen Finger bez. Zehe oder zu einem Teil eines solchen umgebildet, je nach Zeit und Ort der Spaltbildung und der Grösse des Stückes. Im Grunde würde es sich also doch um eine gewissermassen ähnliche Superregeneration handeln wie sie nach künstlichen Verletzungen in späteren Stadien von Barfurth (1894), Giard (1895), Tornier 1896, 1897, 1898, 1901 a. u. b. 1905, C. Fritsch 1911, Schmitt 1910 und Anderen beobachtet wurde.

Ob der Zusammenhang ein so einfacher ist, muss allerdings dahingestellt bleiben. Der Umstand, dass der Carpus und der distale Teil der Tarsus bis auf relativ kleine Abweichungen normal gestaltet sind, erregt Bedenken; andererseits ist es begreiflich, dass Zerrungen gerade in den peripheren Teilen am ehesten sich geltend machen werden.

Jedenfalls ist ein Zusammenhang zwischen dem Vorkommen der Missbildungen des Armes und der Hand bez. des Beines und Fusses sehr wahrscheinlich, sei es, dass die Beziehungen derartige sind, wie es oben vermutet wurde, sei es, dass beiderlei Abnormitäten auf eine gemeinsame Grundursache zurückzuführen sind. [1])

Können wir uns in der oben geschilderten Weise die Entstehung der Polydactylie in dem hier behandelten Falle veranschaulichen, (wobei wir uns darüber im Klaren sind, dass es sich vorläufig bloss um eine Hypothese handelt), so sind wir noch weit entfernt von einer Einsicht in die Ursache der Anomalie.

Es fragt sich zunächst, ob etwa an diesem Exemplar bei der Augenexstirpation andere Teile verletzt wurden als das Auge und dessen Nebenapparate: die Cornea, die Augenmuskeln u. deren Nerven. Bei genauer Durchmusterung einer Querschnittserie durch Kopf und Rumpf des Tieres finde ich nichts was ich mit der Extremitätenanomalie in Zusammenhang bringen könnte.

Die Glandula Harderi fehlt auf der operierten Seite. Das ist aber nach frühzeitiger Augenexstirpation, soweit meine Erfahrung reicht, stets der Fall [2]). Das Nervensystem ist, soweit ich erkennen kann, bis auf den Ausfall der gekreuzten optischen Bahnen, normal. Die Hypophyse ist etwas unsymmetrisch entfaltet, macht aber keinen degenerierten oder sonst unnormalen Eindruck. Auch im Übrigen habe ich an dem Tier nichts Abnormes entdeckt. Ich halte es deshalb für ganz ungewiss, ob die Operation irgend einen Anteil an dem Zustandekommen der Abnormität hat. Dass

---

[1]) Inbezug auf die Kombination von Polydactylie mit Beinabnormitäten wie Phocomelie oder Defekt der Tibia äussert sich Bateson (1894 p. 399): »There is anything as yet to indicate any special connexion between these several variations.» Ich möchte auf die Möglichkeit hinweisen, dass hier ähnliche Beziehungen zwischen den an einem Individuum auftretenden Anomalieen bestehen, wie ich sie oben für meinen Fall vermutete.

[2]) Auch Steinitz (1905 p. 554) konstatierte ihr Fehlen an dem von ihm untersuchten Material. Er deutet dieses Verhalten als indirekt vom Auge abhängig, nämlich durch Aplasie des Lides und des Conjunctivalsackes. »An eine direkte Correlation ist nicht zu denken.»

die Augenexstirpation als solche keinen Einfluss auf die letztere ausübte, steht, wie ich glaube, nach meinen in den Kapiteln II—VII dieser Arbeit geschilderten Versuchen fest.

Immerhin wäre es denkbar, dass die Operation überhaupt eine Schwächung des Individuums herbeigeführt hätte, die sich als Entwicklungshemmung und Spaltbildung an den Extremitäten zeigen würde. So skeptisch ich einer solchen Auffassung gegenüberstehe, möchte ich hier doch einen Fall anführen, wo nach einer ganz anderen Operation, symmetrisch an beiden Händen, eine Schizodactylie zu finden war.

(Protok. *Lrftr* 7). Am 6. V. 1915 wurde einem Embryo von *Rana fusca* mit beginnendem Hervortreten der Schwanzknospe das Labyrinthgrübchen rechts exstirpiert, sauber von allen anhaftenden Mesenchymzellen gereinigt und einem anderen gleichaltrigen Exemplar in die Körperseite ventral von der Vornierenanlage eingepflanzt. Ein Teil des Implantats wurde abgestossen, ein anderer heilte in die Körperwand ein. Am 7. V. war äusserlich nichts von der Operation zu erkennen. In der Folge wuchs das Tier zu einer normalen, grossen Kaulquappe heran. Am 4. VII. erfolgte der Durchbruch der vorderen Extremitäten, wobei es sich zeigte, dass das letzte Glied des längsten (IV.) Fingers beiderseits gespalten war [1].

Textfigur 10 giebt Camerazeichnungen beider Hände wieder. Wie ersichtlich, beschränkt sich die Abnormität der Hand auf das eine erwähnte Glied. Am Skelet ist die letzte Phalanx distal verbreitert und in der Mitte schwach eingekerbt.

Ein Zusammenhang zwischen der Operation und der Anomalie ist in diesem Fall ebenso wenig erkennbar wie in dem nach der Augenexstirpation erhaltenen.

Die beiden, hier mit einander verglichenen Fälle stimmen allerdings nur in dem einen Punkt überein, dass es sich um eine Schizodactylie (Rabl) handelt. Sonst weichen sie in fast jeder Hinsicht von einander ab, und es ist wohl möglich, dass ganz verschiedene Ursachen sie hervorriefen.

---

[1]) Vier Geschwister des betreffenden Exemplars, die gleichzeitig und in derselben Weise operiert waren, wurden bis zur Metamorphose am Leben erhalten. Bei keinem Ex. findet sich irgend eine Anomalie der Extremitäten.

In keinem der beiden Fälle lässt sich die Möglichkeit ausschliessen, dass es sich um eine Keimesvariation handelt, die sich entweder unabhängig von Einflüssen der Umwelt entwickelte oder deren äusseres Hervortreten durch solche ausgelöst wurde. Ist das der Fall, so könnte



Textfigur 10.

Textfigur 10. Hände eines Exemplars von *Rana fusca* mit gespaltenen Endgliedern der IV. Finger. Camerazeichnung, Vergr. $^{14}/_1$, dann auf $^2/_3$ verkleinert.

man erwarten auch in der freien Natur vereinzelt ähnliche Individuen zu finden wie das von mir nach der Augenexstirpation erhaltene. Dass solche bis jetzt nicht beobachtet wurden, könnte damit zusammenhängen, dass in dieser Weise missgestaltete Tiere während der Metamorphose (und unzweifelhaft auch später, falls sie so lange leben) in ihren Bewegungen sehr unbeholfen sind und es deshalb schwer haben werden an Land zu kriechen. Sie werden also der Gefahr des Ertrinkens sehr ausgesetzt sein, dann aber, wenn sie ihr entrinnen sollten, leicht dem Hungertode preisgegeben sein oder Feinden zum Opfer fallen. Auch wenn es sich um kräftigere Exemplare handeln sollte als das meinige (vergl. S. 16), so werden dieselben also wenig Aussicht haben die Metamorphose längere Zeit zu überleben und daher leicht der Aufmerksamkeit entgehen.

In der sehr ausgedehnten Litteratur über Missbildungen der Extremitäten des Menschen und anderer Wirbeltiere habe ich keinen

Fall erwähnt gefunden, der inbezug auf die Anomalieen des Unterarms und Unterschenkels dem vorliegenden einigermassen entsprechen würde [1]). Am nächsten kommen ihm die Fälle von angeborenem totalem oder partiellem Radius- und Tibia-Defekt beim Menschen. Kümmel (1895) führt in seiner sorgfältigen Zusammenstellung 67 Fälle von Radius-Defekt und 33 von Tibia-Defekt an, worunter sich aber nur ein Fall findet, bei dem beide gleichzeitig vorhanden sind [2]). 6 Fälle von Tibia-Defekt (davon 5 doppelseitige) waren mit Polydactylie (1—3 überzählige Zehen) verbunden, dagegen war nur bei einem Fall von Radius-Defekt ein überzähliger Finger vorhanden. Gemeinsam für fast alle Defekte der Knochen des Unterarms und Unterschenkels ist es, dass die Verkümmerung, bez. der Schwund in erster Linie die distalen Teile des Skeletteils betrifft, während proximal oft ein mehr oder weniger kümmerlicher Rest erhalten ist. Hand und Fuss erscheinen dementsprechend nach der Seite des Defekts verschoben, sodass sie oft mit dem Unterarm bez. Unterschenkel einen rechten Winkel bilden.

Bei der von mir untersuchten Missbildung des Frosches ist ein Defekt von Radius und Tibia nicht vorhanden, wohl aber eine Verkümmerung und Deformierung derselben. Eine durch die Verkürzung des Radius bedingte Verschiebung des Gelenks macht sich hier im proximalen Teil des Vorderarms weit mehr geltend als im distalen. Am Unterschenkel dürfte die Verschiebung der Gelenke an beiden Enden annähernd gleich sein.

Als Ursache der in Rede stehenden Knochendefekte beim Menschen werden von Kümmel, Joachimsthal (1895) u. A. hauptsächlich intrauterine Druckwirkungen und Verklebungen mit dem Amnion verantwortlich gemacht. Letztere sollen sogar dazu führen können, dass, durch Zunahme der Amnionflüssigkeit, ein Stück der Extremität mit der betreffenden Skeletanlage herausgerissen wird. Diese Auffassung, die für manche Fälle zutreffen mag, dürfte soweit sie eine allgemeine Erklärung erstrebt, noch sehr der Kontrolle bedürfen, besonders inbezug auf symmetrisch auftretende Missbildungen. Der auch von Kümmel (p. 61 Anm.) zitierte Fall von Joachimsthal (1895) erscheint mir besonders wichtig. Eine Mutter, die selbst angeborene Luxationen beider Daumen aufwies, hatte 4 lebende Kinder, von welchen zwei einen Radius-Defekt hatten (wahrscheinlich auch ein fünftes, verstorbenes Kind); alle

[1]) Ob vielleicht unter den von Dürken (1913) beobachteten Missbildungen (vgl. z. B. seine Taf. XIV, Fig. 3) des Frosches entsprechende vorkommen, lässt sich ohne anatomische Untersuchung nicht entscheiden.

[2]) Relativ häufiger findet man die überhaupt sehr seltenen Fälle (13 bis 1895 bekannt) von congenitalem Ulna-Defekt mit einem Fibula-Defekt kombiniert (4 Fälle 1895 bekannt). — Es können auch andere Kombinationen vorkommen, z. B. Defekt von Radius und Fibula (nebst Patella).

lebenden Kinder zeigten ausserdem Abnormitäten der Daumen. Das spricht dafür, dass es sich hier (und wohl auch in gewissen anderen Fällen) um eine Keimesvariation handelte. Ganz klar liegt dieser Fall allerdings nicht, besonders eine narbenartige Einziehung der Haut in der Nähe des Ellbogens lässt auch an andere Deutungen denken.

Seit Ahlfeld (1887) und besonders Zander den spaltenden Einfluss von Amnionfalten und -fäden für die Entstehung von Polydactylie bei Amnioten verantwortlich machten, findet man wiederholt in der Litteratur die Neigung jedes Vorkommen überzähliger Finger und Zehen derartigen Einwirkungen zuzuschreiben. Schwalbe (1906 p. 495) glaubt sogar erbliche, sehr symmetrisch ausgebildete Fälle von Spaltfuss und Syndactylie der Einwirkung des Amnion zuschreiben zu sollen. Er meint, dass in diesen Fällen »nicht die Polydactylie vererbt wird, sondern die Amnionanomalie, welche die Polydactylie bedingt».

Dass gewisse Fälle von Polydactylie durch krankhafte Veränderungen des Amnion hervorgerufen werden, halte auch ich für sichergestellt.

Mit Recht haben aber Fackenheim (1888), Reinhardt (1908 p. 62) u. A. auf das Bedenkliche einer allgemeinen Anwendung der Ahlfeld-Zander'schen Erklärung hingewiesen. Marie Kaufmann-Wolf's (1909) genaue Untersuchung einer erblich polydactylen Hühnerrasse (vgl. auch Braus 1908 a) ergab aufs deutlichste, dass das Amnion an dem Zustandekommen dieser Anomalie keinen Anteil hat. Auch Barfurth (1911 p. 270) bezweifelt für dasselbe Objekt eine Beeinflussung von Seiten des Amnion.

Das in vorliegender Arbeit nachgewiesene Vorkommen symmetrisch ausgebildeter Polydactylie an beiden Extremitätenpaaren eines Anamniers entzieht der Zander'schen Hypothese als generelle Erklärung der Polydactylie vollends den Grund und Boden.

Dass die einst so beliebte Erklärung der Polydactylie als Atavismus für den vorliegenden Fall gänzlich ausgeschlossen ist, braucht nicht näher begründet zu werden.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor H. Spemann, welcher mich in die von ihm ausgebildete Operationstechnik einführte und mir einen Arbeitsplatz im Zoologischen Institut in Rostock, wo diese Arbeit begonnen wurde, zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch Herrn Prof. Hj. Grönroos, der mir die Benutzung eines dem Anatomischen Institut in Helsingfors gehörenden Edinger'schen Projektionsapparats gestattete, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Litteraturverzeichnis.

Adler, Leo, 1914. Metamorphosestudien an Batrachierlarven. I. Exstirpation endokriner Drüsen. A. Exstirpation der Hypophyse. — Arch. f. Entw.-Mech. Bd. 39, p. 21—45, T. I, 1 Textf.

Ahlfeld, 1887. Die Verwachsungen des Amnion mit der Oberfläche der Frucht. — Berichte und Arbeiten aus d. geburtshülflich-gynäkol. Klinik zu Marburg, Bd. III, p. 158—165. (Mir nur durch Referate bekannt; im Original nicht zugänglich).

Barfurth, Dietrich, 1894. Die experimentelle Regeneration überschüssiger Gliedmassenteile bei den Amphibien (Polydactylie). — Arch. f. Entw.-Mech. Bd. I, p. 91—116, 1 Taf.

—»— Experimentelle Untersuchung über die Vererbung der Hyperdactylie bei Hühnern. IV. Mitteilung: Der Flügelhöcker des Hühnchens, eine rudimentäre Hyperdactylie. — Ibidem Bd. 33, p. 255—273, Taf. XIV, 2 Textf.

Bateson, William, 1894. Materials for the Study of Variation, treated with especial regard to the Discontinuity in the Origin of Species. London & New-York (Macmillan & C:o), 8:o, 598 p., 209 Textf.

Braus, Hermann, 1905. Experimentelle Beiträge zur Frage nach der Entwickelung peripherer Nerven. — Anatom. Anz. Bd. XXVI, p. 433—479, 15 Textf.

—»— 1906. Vordere Extremität und Operculum bei Bombinatorlarven. — Morphol. Jahrb. Bd. 35, p. 509—590, Taf. XV—XVII, 6 Textf.

—»— 1908 a. Entwicklungsgeschichtliche Analyse der Hyperdactylie. — Münch. med. Wochenschr. 55. Jahrg., p. 386—390, 3 Fig.

Braus, Hermann, 1908 b. Gliedmassenpfropfung und Grundfragen der Skeletbildung I. Die Skeletanlage vor Auftreten des Vorknorpels und ihre Beziehung zu den späteren Differenzierungen. — (Morphol. Jahrb. Bd. XXXIX). Experimentelle Beiträge zur Morphologie. Bd. I, p. 284—430, Taf. XIV—XVI, 15 Textf.

Dürken, Bernhard, 1910. Ueber das Verhalten des Nervensystems nach Exstirpation der Extremitätenanlagen beim Frosch. — Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math.-naturw. Kl. a. d. J. 1910, p. 133—140, (Sep. 8 p.), 5 Textf.

— » — 1911. Über frühzeitige Exstirpation von Extremitätenanlagen beim Frosch. Ein experimenteller Beitrag zur Entwicklungsphysiologie und Morphologie der Wirbeltiere unter besonderer Berücksichtigung des Nervensystems. — Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. XCIX, p. 189—355, Taf. X—XVI, 18 Textf.

— » — 1913. Über einseitige Augenexstirpation bei jungen Froschlarven. Ein Beitrag zur Kenntnis der echten Entwicklungskorrelationen. — Zeitschr. f. wiss. Zool. Bd. CV, p. 192—242, Taf. XIV—XVI, 13 Textf.

Eijkman, C. und C. E. A. van Hoogenhuyze, 1906. Experimentelle Untersuchungen über den Verbrennungstod. — Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. u. f. klin. Med. Bd. 183, p. 377—404.

Ekman, Gunnar, 1912. Die Entstehung des Peribranchialraumes und seine Beziehungen zur Extremitätenanlage bei Bombinator. — Anatom. Anz. Bd. 40, p. 580—586.

Fackenheim, J., 1888. Ueber einen Fall von hereditärer Polydactylie mit gleichzeitig erblicher Zahnanomalie. — Jenaische Zeitschr. f. Naturw. Bd. XXII, p. 343—385.

Fritsch, C., 1911. Experimentelle Studien über Regenerationsvorgänge des Gliedmassenskelets bei Amphibien. — Zool. Jahrb. Abt. f. allg. Zool. u. Physiol. d. Tiere. Bd. 30, p. 377—472, 57 Textf.

Giard, A., 1895. Polydactylie provoquée chez Pleurodeles Waltii. — C. R. Soc. Biol. Paris p. 789—792.

Harrison, R. G., 1904. An experimental study of the relation of the nervous system to the developing musculature in the embryo of the frog. — Amer. Journ. of Anat. Vol. 3. p. 197—220, 18 figg.

Helsted, A., 1906. Experimentelle Beiträge zur Lehre des Verbrennungstodes. — Arch. f. klinische Chirurgie. Bd. 79, p. 415—467.

Joachimsthal, G., 1895. Ueber angeborene Anomalien der oberen Extremitäten. Gleichzeitig ein Beitrag zur Vererbungslehre. — Arch. f. klin. Chirurgie. Bd. 50, p. 495—506, Taf. VII.

Kaufmann-Wolf, Marie, 1908. Embryologische und anatomische Beiträge zur Hyperdactylie (Houdanhuhn). — Morphol. Jahrb. Bd. XXXVIII, 61 p., Taf. XII—XIV, 42 Textf. (auch in: Experimentelle Beiträge herausg. v. H. Braus. Bd. I, p. 223—283).

Kümmel, Werner, 1895. Die Missbildungen der Extremitäten durch Defekt, Verwachsung und Ueberzahl. — Bibliotheca medica. Abt. E. Chirurgie. Heft 3, 84 p., 2 Taf., 12 Tabellen.

Pfeiffer, Hermann, 1905. Experimentelle Beiträge zur Ätiologie des primären Verbrennungstodes. — Archiv f. pathol. Anat. u. Physiol. u. f. klin. Med. Bd. 180, p. 368—435.

—»— 1906 a. Weitere experimentelle Studien über die Ätiologie des primären Verbrennungstodes. — Verhandl. Gesellsch. deutscher Naturf. u. Ärzte. 78. Vers. Stuttgart 1906, p. 259—260.

—»— 1906 b. Experimentelle Studien zur Lehre von den Autointoxikationen. — Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankh. Bd. 54, p. 419—490.

Reinhardt, R., 1908. Über Pleiodactylie beim Pferde. — Anatom. Hefte Bd. 36, p. 1—68, 13 Textf.

Rabl, Carl, 1901. Gedanken und Studien über den Ursprung der Extremitäten. — Zeitschr. f. wiss. Zool., Bd. LXX, p. 474—558, t. XXII—XXIV, 35 Textf.

Reiss, Wladislaw, 1893. Beitrag zur Pathogenese der Verbrennung. — Ergänzungsheft zu Arch. f. Dermat. u. Syph. Jahrg. XXV, p. 141—154.

Schmalhausen, J. J.[1], 1907. Die Entwickelung des Skelettes der vorderen Extremität der anuren Amphibien. Vorl. Mitt. — Anatom. Anz. Bd. XXXI, p. 177—187, 5 Textf.

—»— 1908. Die Entwickelung des Skelettes der hinteren Extremität der anuren Amphibien. Vorl. Mitt. — Anatom. Anz. Bd. XXXIII, p. 337—344, 4 Textf.

Schmitt, Rudolf, 1910. Über G. Tornier's Operationsmethoden zur Erzeugung von Polydactylie. — Anatom. Anz. Vol. 36, p. 346—354, 9 Figg.

[1]) Die soeben (1915) erschienene, in russischer Sprache geschriebene grosse Arbeit dieses Verf. wurde mir erst nach Beendigung des Manuskripts bekannt.

Schwalbe, Ernst, 1906. Über Extremitätenmissbildungen (Spalthand, Spaltfuss, Syndactylie, Adactylie, Polydactylie). — Münch. med. Wochenschr. 53. Jahrg. p. 493—496, 3 Fig.

Spemann, Hans, 1906. Ueber eine neue Methode der embryonalen Transplantation. — Verh. Deutsch. Zool. Ges. 16. Vers. p. 195—202.

—»— 1912. Zur Entwicklung des Wirbeltierauges. — Zoolog. Jahrb. Abt. f. allg. Zool. Bd. 32, p. 1—98, Taf. 1—6, 15 Textf.

Spietschka, Th., 1910. Über Verbrennungen und Verbrennungstod. — Arch. f. Dermatologie u. Syph. Bd. 103, p. 41—62, 323—362.

Steinitz, Ernst, 1905. Über den Einfluss der Elimination der embryonalen Augenblasen auf die Entwicklung des Gesamtorganismus beim Frosche. — Arch. f. Entw.-Mech. Bd. XX, p. 537—578, t. XX—XXI, 22 Textf.

Tornier, G., 1896. Über Hyperdactylie, Regeneration und Vererbung mit Experimenten. — Arch. f. Entw.-Mech. Bd. III, p. 469—476.

—»— 1897. Über experimentell erzeugte dreischwänzige Eidechsen und Doppelgliedmassen von Molchen. — Zool. Anz. Bd. XX, p. 356—361.

—»— 1898. Ein Fall von Polymyelie beim Frosch mit Nachweis der Entstehungsursachen. — Zool. Anz. Bd. XXI, p. 372—379.

—»— 1901 a. Neues über das natürliche Entstehen und experimentelle Erzeugung überzähliger und Zwillingsbildungen. — Zool. Anz. Bd. XXIV, p. 488—504, 5 Textf.

—»— 1901 b. Überzählige Bildungen und die Bedeutung der Pathologie für die Biontotechnik. — Verhandl. d. 5 internat. Zool.-Kongr. in Berlin, p. 467—500, 23 Textf.

—»— 1905. An Knoblauchkröten experimentell entstandene überzählige Hintergliedmassen. — Arch. f. Entw.-Mechan. Bd. XX, p. 76—124, 46 Textf.

Weidenfeld, St., 1902. Ueber den Verbrennungstod. — Arch. f. Dermatol. u. Syphilis. Bd. 61., p. 33—56, 301—356.

Wilms, M., 1901. Studien zur Pathologie der Verbrennung. Die Ursache des Todes nach ausgedehnter Hautverbrennung. — Mitteil. a. d. Grenzgebieten der Medizin u. Chirurgie. Bd. VIII, p. 393—442, 2 Figg.

Zander, R., 1891. Ist die Polydactylie als theromorphe Varietät oder als Missbildung anzusehen? Beitrag zur Kenntnis des Wesens und Entstehens der Polydactylie. — Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol. u. f. klin. Med. Bd. 125, p. 453—487.

Tafelerklärung.

Fig. 1—10. Polydactyles Exemplar (Auf 191—195) von *Rana fusca.*
Fig. 1 u. 2. Totalbild von der Dorsal- und Ventralseite. Vergr. 5×.
Fig. 3. Vorderextremitäten. Vergr. 10×.
Fig. 4. Rechte Vorderextremität. Dorsalseite. Vergr. 10×.
Fig. 5. Desgl. Volarseite. Vergr. 10×.
Fig. 6. Linke Hand. Volarseite. Vergr. 10×.
Fig. 7. Rechte Hinterextremität. Ventralseite. Vergr. 10×.
Fig. 8. Desgl. Dorsalseite. Vergr. 10×.
Fig. 9 u. 10. Linke Hinterextremität. Ventralseite. Vergr. 10×.
Fig. 11. Metamorphosiertes *Rana fusca*-Exemplar (Aufrl 6—10). dem in frühem Larvenstadium beide Augen exstirpiert wurden.



Frl. Krieger & A. Luther phot

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 19.

Über das relative Additionsvermögen ungesättigter Verbindungen.

Von

Ossian Aschan.

(Eingereicht den 20 December 1915; gedruckt den 3 Januar 1916).

Nachdem das hauptsächlichste dieser Arbeit am 10 März 1915 dem Finländischen Chemikerverein (Finska Kemistsamfundet) als vorläufige Mitteilung[1]) vorgelegt worden war, möchte ich im folgenden die Details der Untersuchung kurz skizzieren. Zugleich sei erwähnt, dass sie noch nicht als vollendet anzusehen ist und besonders mit weiteren Versuchen über die Abspaltbarkeit von Halogenwasserstoff sowie anderen Säuren aus den Salzen organischer Basen, ferner aus halogenwasserstoffsubstituierten Säuren und anderen geeigneten Verbindungen dieser Art ergänzt werden sollen. Die Publikation erscheint schon jetzt, weil die Herren Kondakow und Saprikin in einer im Juli dieses Jahres datierten und den 13 December als von Herrn Kondakow abgesandtes Separat zu mir gelangten Untersuchung[2]) »Über eine neue Methode zur Abspaltung von Halogenwasserstoff» zum Teil dasselbe Thema behandeln.

Die im März beschriebenen Versuchsergebnisse rührten

---

[1]) Teknikern *25*, N:o 931, S. 127 (1915); Finska Kemistsamfundets Meddelanden, band *24* (1915).

[2]) Abdruck aus »Ученыхъ Записокъ Императорскаго Юрьевскаго Университета», S. 1—35.

schon von ziemlich ausführlichen Untersuchungen her und hatten ergeben, dass die Einwirkung von Pinen auf verschiedene Terpenhydrochloride, besonders bei erhöhter Temperatur, in der Richtung regelmässig verläuft, dass es den letzteren Chlorwasserstoff unter Bildung des gewöhnlichem Pinenhydrochlorids (Bornylchlorids) beraubt. Unter den Terpendihydrochloriden wurde dies beim Dipentendihydrochlorid und Sylvestrendihydrochlorid konstatiert. In gleicher Weise verhielten sich das Kampfenhydrochlorid sowie die Monohydrochloride des Dipentens.

Von erheblichem Interesse war ferner die Feststellung, dass Pinen auch dem trocknen chlorwasserstoffsauren Salz des Anilins seinen Chlorwasserstoff beraubt und sich damit wie in den anderen Fällen verbindet. Beim längeren Kochen entwickelte Pinen sogar aus dem Salmiak Ammoniak, jedoch nur langsam und spurenweise, so dass feuchtes Lackmuspapier erst nach einigen Minuten gebläut wurde. Alle diese Versuche waren von meinem Privatassistenten, Herrn T. A. Siitonen, ausgeführt worden.

Nach der vorläufigen Mitteilung im März habe ich dann mit Herrn Stud. N. E. Puranen nachgewiesen, dass sowohl Nopinen wie das von mir neulich aus dem finländischen Terpentinöl isolierte, bei 163—165° siedende neue bicyklische Terpen, worüber ich den 10 November vor Finska Kemistsamfundet berichtet habe[1]), sich dem gewöhnlichen α-Pinen ähnlich verhalten. Ferner wurde festgestellt, dass in analoger Weise Kampfenhydrobromid sowie Dipentendihydrobromid von Pinen in der Wärme unter Abgabe von Bromwasserstoff zerlegt werden, der vom Pinen unter Bildung von Pinenhydrobromid (Bornylbromid) aufgenommen wird. Auch aus dem Dipententetrabromid tritt in analoger Weise Abspaltung von Bromwasserstoff, jedoch nur unvollständig, ein. Ferner wurde gezeigt, dass Anilinsulfat, $C_6H_7N \cdot H_2SO_4$, in Eisessiglösung beim Erhitzen mit Pinen

[1]) Teknikern *25*, N:o 961, S. 311 (1915); Finska Kemistsamfundets Meddelanden, bandet *24* (1915). Dieses Terpen möchte ich vorläufig als *γ-Pinen* bezeichnen.

reagiert, und zwar in der Weise, dass Isoborneolacetat in einer Menge von etwa 17 % entsteht.

Wenn man nicht gewusst, dass Pinen vorgelegen hatte, könnte man geglaubt haben, dass man in den angegebenen Fällen *mit einer Base* zu tun hätte, denn mehrere »Basen» nehmen aus geeigneten halogenisierten Kohlenwasserstoffen Halogenwasserstoff, mit dem sie sich verbinden, heraus, sowie spalten aus den Amin- bezw. Ammoniaksalzen die Säure ab. Dies beleuchtet seinerseits den Mangel an Klarheit bezüglich einer unseren elementaren und wichtigsten Vorstellungen, die sich mit dem Begriff »Base» verknüpft ist und worauf neulich D. Vorländer[1]) in seiner Schrift »Was sind Basen und Säuren» hingewiesen hat. Es ist *die ungesättigte Natur* bezw. die darauf beruhende Additionsfähigkeit der Amine, welche ihre angeblichen basischen Eigenschaften im trocknem Zustande bedingt, wie es die Ungesättigkeit ist, welche z. B. das Pinen und das Nopinen befähigt, ohne Basen zu sein, eine Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Hydrohalogeniden bezw. aus den entsprechenden Salzen geeigneter Amine hervorzurufen.

Wenn man sich zu erklären versucht, warum gerade das Pinen, sowie seine Analogen, das Nopinen und γ-Pinen, diese Halogenwasserstoff-abspaltende Wirkung ausüben, so wird man den Grund dafür in dem relativ grossen latenten Wärmebetrag, welche diese Terpene in ihrem Molekule einschliessen, zu suchen haben. Diese Wärmemenge wird bei dem genannten Additionsvorgang, wobei das unter Umlagerung sehr beständige gewöhnliche Pinenhydrochlorid entsteht, abgegeben.

Was den Terpenen betrifft, lässt sich wohl auch auf andere ungesättigte Verbindungen übertragen, worauf wir später zurückkommen.

Experimenteller Teil.

A. *Pinen und Dipentendihydrochlorid.* Versuch 1. Dabei wurden 20 g (2 Mole) über Natrium destilliertes Pinen

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] *87*, 84 (1913).

(Sp. 155,5—157°) und 15,4 g Dipentendihydrochlorid (1 Mol) 5 Stunden unter Rückfluss gekocht, das Produkt mit Dampf destilliert und das abseparierte, getrocknete Öl bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Etwa die Hälfte ging bei 150—170°, der Rest bei 170—205° über. Am Ende zeigte sich im Kühler festes Pinenhydrochlorid, das aus 80 % Alkohol umkrystallisiert bei 125—127° schmolz. Dadurch war die Umsetzung qualitativ nachgewiesen worden.

Die Versuche 2—4 wurden quantitativ ausgeführt, indem nach bestimmten Zeitintervallen aus der Reaktionsmasse herausgenommene Proben mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung 6 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und dann titriert wurden. Da das Pinenhydrochlorid nur sehr langsam von alkoholischem Kali verseift wird, so zeigte die verbrauchte Alkalimenge, wie viel Prozente von dem ursprünglichem Dipentendihydrochlorid (auf 100 Teile berechnen sich 14,73 Tle) in dem Gemenge unverseift bleiben und somit als *HCl* in Pinenhydrochlorid verwandelt worden war. Die Resultate gehen aus der folgenden *Tabelle I* hervor:

Versuchs-N:r	Pinen	Dipentendihydrochlorid	Temp.	Zeit der Einwirkung	Versilfbares Chlorid (Dipentendihydrochlorid) in %	Unversilfbares Chlorid (Pinenhydrochlorid) in %	Bemerkungen
2 a	2 Mole	1 Mol	180-190° im Paraff. bade	4 h	24,98	75,02	Fp. des isolierten Pinenhydrochlorids 129—130°; *Cl*-Geh. desselben 20,54 %.
2 b	»	»	»	8 »	15,13	84,87	
3 a	»	»	17—18°	24 »	100,00	0,00	
3 b	»	»	»	168 »	»	0.00	
4 a	»	»	»	Sofort nach dem Mischen	etwa 100	etwa 0,00	
4 b	»	»	Auf siedendem Wasserbade	7 h	» »	» »	
4 c	»	»	»	24 »	» »	» »	
4 d	»	»	»	50 »	» »	» »	
4 e	»	»	»	72 »	99,52	0,48	
4 f	»	»	»	168 »	97,95	2,05	

B. Pinen und Dipentenmonohydrochlorid. Dieses Hydrochlorid wurde dargestellt durch Einleiten von über P_2O_5 getrocknetem Chlorwasserstoff in 85 g reines und trocknes Dipenten (Siedep. 175,5°), bis etwas mehr als die berechnete Menge (23,9 g statt ber. 22,25 g) aufgenommen worden war. In dem Gemenge von 100 g des Produktes und 81,93 g Pinen (1 Mol: 1 Mol) wurden nach Carius 12,82 % *Cl* statt 12,06 % (berechnete *Cl*-Menge) gefunden; wahrscheinlich enthielt das Produkt etwas Dihydrochlorid. Eine am folgenden Tage in der obigen Weise vorgenommene Verseifungsbestimmung ergab, dass nunmehr nur 11,57 % Verseifbares (90,25 %) zurückgeblieben waren. Nachher wurde das Gemenge in der Weise verteilt, dass 1) 100 g in dem Paraffinbade (Temp. desselben 180°) zum Sieden, 2) 25 g auf dem Wasserbade erhitzt wurden, sowie 3) der Rest bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb. Die Resultate der Reihe 1) sind in der folgenden Tabelle II. enthalten, die der Reihe 2) und 3) sind weiter unten zu ersehen:

Versuchs-N:r	Dipentenmonohydrochlorid	Pinen	Temp.	Zeit der Einwirkung	Verseifbares Chlorid (Dipentenmonohydrochlorid) in %	Unverseifbares Chlorid (Pinenhydrochlorid) in %
1 a	1 Mol	1 Mol	180°	4 h	66,22	33,78
1 b	»	»	»	10 »	54,45	45,55
1 c	»	»	»	48 »	44,54	55,46
1 d	»	»	»	57 »	34,71	65,29
1 e	»	»	»	66 »	27,61	72,39

Von der nach 66 h restierenden Menge destillierten bei 9mm bei 47—49° 18,0 g; bei 49—55° 13,9 g; bei 15—58° 17,6 g; bei 58—68° 11,0 g; bei 68—73° 4,17 g; bei 73—90° 12,0 g. Hieraus ergiebt sich, *dass neben Pinen grössere Dipentenmengen gebildet worden waren.*

2) In der *auf dem Wasserbade* erhitzten Menge der ursprünglichen Mischung mit $Cl = 11{,}57$ % war der Chlorgehalt nach 7 h 11,57 %, nach weiteren 9 Stunden 11,27 %, nach Verlauf der folgenden 24 Stunden 11,25 % und nach weiteren 6 Tagen 11,41 %. Es war also fast keine Einwirkung

bei Wasserbadtemperatur stattgefunden. — In der *bei gewöhnlicher Wärme* stehen gebliebener Menge 3) war ebensowenig nach 9 Tage eine Einwirkung eingetreten, indem ein Chlorgehalt von $Cl = 11{,}66\ \%$ erhalten wurde.

C. Pinen und Sylvestrendihydrochlorid. 1) In den Gemisch von $20{,}03$ g Pinen und $15{,}38$ g Sylvestrendihydrochlorid (2 Mol: 1 Mol) zeigte sich *auf dem Wasserbade* ein abspaltbarer Chlorgehalt nach 4 h von $14{,}52\ \%$, nach 13 h $14{,}51\ \%$, nach weiteren 2 Tagen $14{,}26\ \%$. — 2) Dieselbe Mischung im *Paraffinbade* ergab nach 7 h an abspaltbarem Chlor $5{,}26\ \%$, nach 16 h $1{,}17\ \%$ Cl, nach $24\frac{1}{2}$ h $0{,}85\ \%$. Hier ging also die Abgabe von HCl leicht von statten. Aus der unter 9 mm bei 70—85° siedenden Fraktion liess sich festes, nach Umkrystallisieren bei 128° schmelzendes Pinenhydrochlorid isolieren.

D. Pinen+Kampfenhydrochlorid [$11{,}05$ g (1 Mol): 14 g (1 Mol)].

1) *Beim Stehen bei gewöhnlicher Wärme* wies das Gemisch, das ursprünglich $10{,}52\ \%$ abspaltbares Chlor enthielt, nach 24 h einen Gehalt von $10{,}39\ \%$, nach weiteren 48 bezw. 96 h einen von $10{,}14\ \%$ bezw. $10{,}17\ \%$ Cl auf. Die Einwirkung war somit minimal gewesen.

2) *Beim Kochen im Paraffinbade* (Temp. 185°) war die abspaltbare Chlormenge nach 4 h auf $1{,}22\ \%$, nach weiteren 7 h auf $1{,}07\ \%$ zurückgegangen. Durch Vakuumdestillation wurde nachher nicht nur viel festes Kampfen (Siedep. 158—160°), sondern auch bei 128—129° schmelzendes Pinenhydrochlorid isoliert. Letzteres zeigte einen Chlorgehalt von $20{,}51\ \%$ statt $20{,}58\ \%$ Cl ($0{,}1221$ g gaben $0{,}1013$ g $AgCl$) auf.

E. Pinen (1 Mol) und Anilinhydrochlorid (1 Mol) ($18{,}7$ g : $15{,}9$ g). Nach 7-stündigem Kochen ging bei der Dampfdestillation mit einem Öl ziemlich viel Anilin über, das in gewöhnlicher Weise durch Salzbildung, durch die Chlorkalkprobe etc. nachweisbar war. Aus dem von Anilin befreiten und im Vakuum destillierten Öl konnte festes Pinenhydrochlorid isoliert werden, das bei 128—129° schmolz und $20{,}38\ \%$ Cl enthielt. Dadurch wird die von Pinen *bewirkte* HCl-Abspaltung aus dem Anilinsalze erwiesen.

F. γ-Pinen[1]) *(10 g) und Anilinhydrochlorid (9,51 g).* Als die äquimolekulare Mengen der beiden Substanzen unter Rückfluss, zunächst 1 Tag im kochenden Wasserbade, dann den folgenden im Paraffinbade auf 150° erhitzt wurden, so sublimierten im Halse Krystalle auf. Nach Abtreiben des Öls mit Wasserdampf und Isolieren desselben mittels Äthers, siedete es bei 160—190°. Nach der Aufnahme des Anilins in verdünnter Schwefelsäure konnte ein Chlorgehalt in dem zurückgebliebenen Öl und ein Anilingehalt in der schwefelsauren Lösung nachgewiesen werden.

G. γ-Pinen (10 g) und Kampfenhydrochlorid (12,68). Das Gemenge dieser äquimolaren Mengen wurden zunächst über freies Feuer kurz erwärmt, als aber Chlorwasserstoff gasförmig abgegeben wurde, erst einen Tag im kochenden Wasserbad und dann 1 h im Ölbade auf 130° erhitzt. Aus dem oberhalb 190° siedenden Anteilen gelang es, eine kleine Menge von festem Pinenhydrochlorid vom Schmp. 123—124° zu isolieren, deren Gemischprobe mit aus Pinen dargestelltem Chlorid an derselben Temperatur schmolz. Auch wurden unterhalb 160° siedende Anteile erhalten; doch gelang es nicht festes Kampfen daraus abzuscheiden.

H. Nopinen (1 Mol) und Kamphenhydrochlorid (1 Mol). Das Nopinen war aus amerikanischem Terpentinöl herausdestilliert und sott bei 164—166°. Als 20 g desselben und 25,36 g Kamphenhydrochlorid 6 h unter Rückfluss erhitzt wurden, und das Produkt nachher destilliert, so gingen bei 157—168° 22,4 g, bei 168—190° 5,5 g, bei 190—200° 2,1 g und bei 200—215° 7,1 g über. Die erste Fraktion erstarrte in der Kälte und schmolz nach Streichen auf Porzellan bei 40—41°. Auch aus dem Geruch ging hervor, dass Kampfen gebildet worden war. Die letzte Fraktion (200—215°) wurde von neuem destilliert und das feste aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Schmelzp. 123—124°. Die Gemischprobe mit reinem Pinenhydrochlorid ergab den Schmelzp. 124°. Der Gehalt an Chlor war 20,7 % (statt 20,58 %); 0,168 g gaben nämlich 0,1406 g *AgCl*.

[1]) Siedep. 163—165°, vergl. *Teknikern* 25, N:o 961, S. 311 (1915).

I. Nopinen (*32,56 g*) *und Dipentendihydrochlorid* (*25 g*). Diese äquimolekulare Mengen der beiden Körper wurden 6 Stunden lang zum Kochen erhitzt. Beim Destillieren des Produktes entstand eine bei 170—190° siedende Fraktion, die nach Dipenten roch, sowie höhere, woraus beim Fraktionieren über 200° Anteile isoliert wurden, die festes Pinenhydrochlorid (Schmp. 124°) abschieden. Ein Gemisch davon mit aus Pinen dargestelltem Chlorid zeigte denselben Schmelzpunkt; Chlorgehalt war 20,49 % (0,1490 g gaben 0,1234 g *AgCl*).

K. Kampfenhydrochlorid und Dipenten. Als äquimolare Mengen dieser Körper 1 Tag lang unter Rückfluss erhitzt wurden, erhielt man beim Fraktionieren eine bei 157—161° siedende Vorfraktion, die fest wurde und reines Kampfen vom Schmp. 43—44° lieferte. Die flüssigen höheren Fraktionen enthielten wahrscheinlich Dipentenmonohydrochlorid, das flüssig ist. Hieraus geht also das interessante Resultat hervor, *dass Dipenten das Kampfen aus dem Kampfenhydrochlorid abscheidet* und somit grössere Affinität zum Chlorwasserstoff als letzteres zu besitzen scheint.

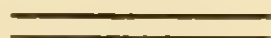
L. Pinen und Kampfenhydrobromid (8,78 g: 14 g). Die äquimolaren Mengen wurden zunächst im Wasserbade erwärmt, da jedoch keine Einwirkung zu bemerken war, so wurde das Gemenge 6 Stunden lang unter Rückfluss direkt erhitzt. Die bei 190—204,5° siedenden Anteile erstarrten und schmolzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus etwa 90-Proz. Alkohol bei 88—89°, während das ursprüngliche Pinenhydrobromid bei 90—91° schmilzt. Die bis 166° siedende Vorfraktion wurde beim Abkühlen fest und lieferte, auf Porzellan gestrichen, bei 46—47° schmelzendes Kampfen.

M. Pinen (*17,36 g*) *und Dipentendihydrobromid* (*19 g*). Als die äquimolaren Mengen etwa $^1/_2$ Stunde direkt erhitzt wurden, trat Zerlegung und Bromwasserstoffentwickelung ein, weshalb die Reaktion durch 12-stündiges Erhitzen auf 130° im Ölbade vervollständigt wurde. Beim Destillieren des Produktes ging bei 170—190° viel Öliges vom Dipentengeruch, sowie bei 200—205° eine feste Substanz über. Letztere schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 89—90°, und die Gemischprobe mit reinem Pinenhydrobromid

(Schmelzp. 90—91°) bei 89—90°. Die Analyse ergab 36,45 % Brom (0,1143 g gaben 0,0979 g *AgBr*), statt der Theorie nach 36,87 % *Br*.

X. *Pinen und Dipententetrabromid.* 2 Mole vom ersteren (4,18 g) und 1 Mol vom letzteren (7 g) wurden 4 Stunden lang auf 125° im Ölbade erhitzt; dabei fand trotz vorsichtigem Erhitzen eine beginnende *HBr*-Abgabe statt. Das beim Dampfdestillieren übergehende schwere Öl wurde nach dem Trocknen destilliert. Bei 200—208° ging ein fester Körper über, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 89°, sowie mit Pinenhydrobromid gemischt bei 89—91 schmolz.

Hieraus geht hervor, dass Pinen sogar aus so komplicierten Halogenadditionsprodukten, wie dem Tetrabromid des Dipentens, Halogenwasserstoff abzuspalten vermag.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 20.

Die Mechanik deformierbarer Körper und die Gravitation.

Von

GUNNAR NORDSTRÖM.

Es ist der Zweck dieses Aufsatzes zu untersuchen, wie sich die von mir aufgestellte Gravitationstheorie [1]) zu der von Herrn Herglotz entwickelten Mechanik deformierbarer Körper [2]) verhält. Es wird sich zeigen, dass sich die Betrachtungen von Herglotz leicht so verallgemeinern lassen, dass sie die Gravitation in solcher Weise berücksichtigen, wie meine Theorie es verlangt. Hieraus folgt unter anderem eine endgültige Widerlegung der Einwändung des Herrn Mie [3]) gegen meine Theorie. Die von mir früher gegebene Widerlegung [4]) der genannten Einwändung hat Herrn Mie nicht vollkommen überzeugt, und besonders meint er, dass das Hamilton'sche Prinzip in meiner Theorie nicht gilt [5]). Dies ist aber ein Irrtum, denn, wie aus den Betrachtungen in §§ 2 und 3 deutlich hervorgehen wird, gilt das Hamilton'sche Prinzip in meiner Gravita-

[1]) G. Nordström, Ann. d. Phys. **42**, p. 533, 1913.
[2]) G. Herglotz, Ann. d. Phys. **36**, p. 493, 1911.
[3]) G. Mie, Phys. Zeitschr. **15**, p. 174, 1914.
[4]) G. Nordström. Phys. Zeitschr. **15**, p. 375, 1914.
[5]) G. Mie, Das Prinzip von der Relativität des Gravitationspotentials, p. 255, 1915.

tionstheorie ebenso gut wie in der Herglotz'schen Mechanik. Die Ursache, weshalb Herr Mie seine Gleichung

$$\text{(a)} \qquad -\varkappa h = \frac{\partial H}{\partial \omega}$$

mit meiner Theorie unvereinbar fand, lag in den von mir benutzten Zustandsvariablen. Dies verständlich zu machen, ist sehr einfach.

Wird eine Grösse H einmal als Funktion der $\nu + 1$ unabhängigen Variablen $\omega, \alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_\nu$, aufgefasst, einmal als Funktion der ebensovielen unabhängigen Variablen $\omega, \beta_1, \beta_2, \ldots \beta_\nu$, und bestehen zwischen den Grössen $\omega, \alpha_i, \beta_j$ Beziehungen von der Art

$$\beta i = \beta i \, (\omega, \alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_\nu),$$

so ist ja $\frac{\partial H}{\partial \omega}$ in den beiden Fällen nicht dieselbe Grösse. Die Gültigkeit der Gleichung (a) ist deshalb davon abhängig, welche Grössen ausser ω man als Zustandsvariablen wählt. In § 3 werde ich zeigen, dass die Gleichung in meiner Gravitationstheorie besteht, wenn man als Zustandsvariablen für die Materie diejenigen Grössen wählt, die Herglotz mit a_{ij} bezeichnet. Da ich früher ganz andere Zustandsvariablen gebraucht habe, ist es verständlich, dass Herr Mie durch Benutzen der Gleichung (a) in meiner Theorie zu falschen Schlüssen gelangen konnte.

Da die Entwickelungen, die sich auf die Herglotz'sche Mechanik gründen, nicht ganz anschaulich sind, will ich, bevor ich auf dieselben eingehe, eine ähnliche Aufgabe behandeln, die bedeutend einfacher ist, weil sie sich auf den Fall bezieht, dass der betrachtete Körper unter einem allseiten Normaldruck steht.

§ 1. Das dynamische Potential einer kompressiblen Flüssigkeit.

In seinem Buche über das Relativitätsprinzip § 34 d) behandelt Herr v. Laue[1]), sich auf die Untersuchungen von

[1]) M. v. Laue, Das Relativitätsprinzip, 2 Aufl. Braunschweig 1913.

Herrn Planck[1]) stützend, das »dynamische Potential» für einen Körper, der unter einem allseitigen Normaldruck steht. Ich will nun die Betrachtungen des Herrn v. Laue so verallgemeinern, dass in dieselben die Gravitation in Übereinstimmung mit meiner Gravitationstheorie berücksichtigt wird. Nach dieser Gravitationstheorie sind die physikalischen Vorgänge vom Gravitationspotential abhängig und das in solcher Weise, dass die physikalischen Gesetze gegen eine Ähnlichkeitstransformation invariant sind. Einem Vorgang, der beim Herrschen eines äusseren Gravitationspotentials Φ_a sich abspielt, entspricht beim Herrschen eines anderen äusseren Gravitationspotentials Φ_a' ein Vorgang, der aus dem ersteren dadurch erhalten wird, dass sämtliche Längen, Zeiten und übrige Grössen mit bestimmten Potenzen von Φ_a/Φ_a' multipliziert werden. Setzt man

$$\frac{\Phi_a}{\Phi_a'} = \varphi, \tag{1}$$

so gelten zwischen den Grössen beim äusseren Gravitationspotential Φ_a und den entsprechenden gestrichenen Grössen beim äusseren Gravitationspotential Φ_a' die Beziehungen[2]):

(2)

Für	Gravitationspotential	$\Phi' = \Phi/\varphi$,
»	Länge	$l' = \varphi\, l$,
»	Volumen	$V' = \varphi^3 V$,
»	Zeitintervall	$t' = \varphi\, t$,
»	Geschwindigkeit	$q' = q$,
»	Elektrizitätsmenge	$e' = e$,
»	träge Masse	$m' = m/\varphi$,
»	Druck	$p' = p/\varphi^4$,
»	Energie	$E' = E/\varphi$,
»	abs. Temperatur	$T' = T/\varphi$,
»	Entropie	$S' = S$.

Die letzte Beziehung folgt aus den beiden vorhergehenden und dem zweiten Hauptsatz.

---

[1]) M. Planck, Ann. d. Phys. 26, p. 1, 1908.

[2]) G. Nordström, Ann. d. Phys. 42, p. 533, 1913; vgl. auch G. Nordström, diese Berichte LVII. 1914—1915. Afd. A. N:o 22, die Tabelle p. 2, wo indessen die jetzt mit φ bezeichnete Grösse mit x bezeichnet ist.

Mit Hilfe der Transformationsformeln (2) kann jeder Vorgang so transformiert werden, dass das Gravitationspotential in einem beliebigen Raum-Zeitpunkt einen vorgeschriebenen transformierten Wert $\Phi' = \Phi/\varphi$ erhält. Da weiter die physikalischen Gesetze auch gegen Lorentztransformationen invariant sind, kann ein beliebiger Raum-Zeitpunkt der Materie auf Ruhe transformiert werden. Sämtliche Grössen, die den physikalischen Zustand in einem Punkte der Materie charakterisieren, können also gleichzeitig auf Ruhe und auf ein vorgeschriebens Gravitationspotential transformiert werden. Wir wollen die so transformierten Grössen durch den Index ^{0} kennzeichnen. Weil das Gravitationspotential gegen Lorentztransformationen invariant ist, hat man

$$\Phi^0 = \Phi',$$

und die Gleichungen (2) im Verein mit den bekannten Formeln für die Lorentztransformation [1]) geben

$$\Phi^0 = \frac{\Phi}{\varphi}, \tag{3}$$

$$V^0 = V \frac{c\,\varphi^3}{\sqrt{c^2 - q^2}}, \tag{4}$$

$$p^0 = \frac{p}{\varphi^4}, \tag{5}$$

$$T^0 = T \frac{c}{\varphi \sqrt{c^2 - q^2}}, \tag{6}$$

$$S^0 = S. \tag{7}$$

q ist hier der Absolutwert der Geschwindigkeit, c die Lichtgeschwindigkeit.

In einem Körper, zwischen dessen Teilen die Gravitation wirksam ist, variiert der Druck streng genommen von Punkt zu Punkt. Deswegen betrachten wir einen Körperteil von dem unendlich kleinen Volumen V. Die auf das Gravitationspotential Φ^0 (das Normalpotential) transfor-

[1]) Vgl. M. v. Laue, l. c. § 34.

mierte Ruhenergie des Körperteils mag mit E^0 bezeichnet werden. Schreibt man

$$E^0 = \psi^0 V^0, \tag{8}$$

so ist ψ^0 die auf das Normalpotential Φ^0 transformierte Ruhenergiedichte der Materie. Die Transformation der Ruhenergiedichte geschieht gemäss der Gleichung

$$\psi^0 = \frac{\psi}{\varphi^4}, \tag{9}$$

und es ist ψ dieselbe Grösse, die ich in früheren Mitteilungen mit diesem Buchstaben bezeichnet habe [1]).

Das dynamische Potential H für den Körperteil wird nun in genauer Übereinstimmung mit den Laue'schen Gleichungen (330), (333) definiert, indem man setzt

$$H = \frac{\varphi \sqrt{c^2 - q^2}}{c} H^0, \tag{10}$$

$$H^0 = T^0 S^0 - E^0. \tag{10a}$$

Sind E^0 und S^0 als Funktionen von V^0 und T^0 gegeben, wird nach den Gleichungen (4), (6), (7) H eine Funktion der vier Variablen V, T, q, φ.

Der zweite Hauptsatz gibt genau wie bei Laue (Gleichungen (332)).

$$\frac{\partial H^0}{\partial V^0} = p^0, \quad \frac{\partial H^0}{\partial T^0} = S^0. \tag{11}$$

Betrachten wir nun alle Grössen als Funktionen der unabhängigen Variablen V, T, q, φ, erhalten wir weiter aus (4) und (6)

$$\frac{\partial V^0}{\partial V} = \frac{c\,\varphi^3}{\sqrt{c^2 - q^2}}, \tag{12}$$

$$\frac{\partial T^0}{\partial T} = \frac{c}{\varphi \sqrt{c^2 - q^2}}, \tag{13}$$

$$\frac{\partial V^0}{\partial q} = V \frac{c\,\varphi^3 q}{\sqrt{c^2 - q^2}^{\,3}} = \frac{q}{c^2 - q^2} V^0, \tag{14}$$

---

[1]) G. Nordström, Ann. d. Phys. **40**, p. 864, 1913; **42**, p. 537 Not., 1913.

$$\text{(15)} \qquad \frac{\partial T^0}{\partial q} = T \frac{c\, q}{\varphi \sqrt{c^2 - q^2}^{\,3}} = \frac{q}{c^2 - q^2} T^0,$$

$$\text{(16)} \qquad \frac{\partial V^0}{\partial \varphi} = 3 V \frac{c\, \varphi^2}{\sqrt{c^2 - q^2}} = \frac{3 V^0}{\varphi},$$

$$\text{(17)} \qquad \frac{\partial T^0}{\partial \varphi} = - T \frac{c}{\varphi^2 \sqrt{c^2 - q^2}} = - \frac{T^0}{\varphi}.$$

Durch Berücksichtigung der Gleichungen (10) bis (15) findet man für die partiellen Ableitungen von H nach V, T, q:

$$\text{(18)} \qquad \frac{\partial H}{\partial V} = \frac{\varphi \sqrt{c^2 - q^2}}{c} \frac{\partial H^0}{\partial V^0} \cdot \frac{\partial V^0}{\partial V} = \varphi^4 p^0 = p,$$

$$\text{(19)} \qquad \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\varphi \sqrt{c^2 - q^2}}{c} \frac{\partial H^0}{\partial T^0} \cdot \frac{\partial T^0}{\partial T} = S^0 = S,$$

$$\text{(20)} \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial q} &= \frac{\varphi \sqrt{c^2 - q^2}}{c} \left\{ \frac{\partial H^0}{\partial V^0} \frac{\partial V^0}{\partial q} + \frac{\partial H^0}{\partial T^0} \frac{\partial T^0}{\partial q} \right\} - \frac{\varphi\, q\, H^0}{c \sqrt{c^2 - q^2}} \\ &= \frac{\varphi q}{c \sqrt{c^2 - q^2}} (p^0 V^0 + S^0 T^0 - H^0) \\ &= \frac{\varphi q}{c \sqrt{c^2 - q^2}} (E^0 + p^0 V^0). \end{aligned} \right.$$

Der letzte Ausdruck gibt den Absolutwert des Impulses für das Körperelement an, und das erhaltene Resultat ist also dasselbe wie bei Laue.

Man findet leicht, dass auch die Gleichungen (334) von Laue unverändert gültig sind.

Die Gleichungen (18), (19), (20) sagen genau dasselbe wie die entsprechenden Gleichungen Laues aus. Da wir aber eine unabhängige Variable mehr als Laue haben, bekommen wir noch nach (10), (11), (16), (17).

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial \varphi} &= \frac{\sqrt{c^2 - q^2}}{c} H^0 + \frac{\varphi \sqrt{c^2 - q^2}}{c} \left\{ \frac{\partial H^0}{\partial V^0} \cdot \frac{\partial V^0}{\partial \varphi} + \frac{\partial H^0}{\partial T^0} \cdot \frac{\partial T^0}{\partial \varphi} \right\} \\ &= \frac{\sqrt{c^2 - q^2}}{c} (H^0 + 3 p^0 V^0 - S^0 T^0) \\ &= \frac{\sqrt{c^2 - q^2}}{c} (3 p^0 V^0 - E^0). \end{aligned}$$

Durch Benutzen der Gleichungen (8), (9), (4), (5) erhalten wir weiter

$$\frac{\partial H}{\partial \varphi} = \frac{\sqrt{c^2 - q^2}}{c} V^0 (3p^0 - \Psi^0) = \frac{V}{\varphi}(3p - \Psi). \tag{21}$$

In meiner Gravitationstheorie gilt für die Ruhdichte ν eines unter einem allseitigen Normaldrucke stehenden Körpers der Ausdruck [1])

$$\nu = \frac{1}{c^2}(\Psi - 3p). \tag{22}$$

Die gravitierende Masse M des Körperelements ist nach derselben Theorie

$$M = \frac{c^2 \nu}{\Phi} V. \tag{22 a}$$

Wir erhalten also schliesslich

$$\frac{\partial H}{\partial \varphi} = -\frac{c^2 \nu}{\varphi} V = -\Phi^0 M \tag{21 a}$$

oder, wenn wir $\Phi = \Phi^0 \varphi$ anstatt φ als eine unabhängige Variable betrachten,

$$\frac{\partial H}{\partial \Phi} = -M. \tag{21 b}$$

Die Gleichungen (21) und (21 a, b) enthalten das eigentlich Neue, das unsere Betrachtungen in diesem § geben. — Ich erinnere noch daran, dass man das Normalpotential Φ^0 gleich eins wählen und dann in sämtlichen Gleichungen φ durch Φ ersetzen kann.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass man ohne Schwierigkeit die Gleichung (337) Laues in unveränderter Gestalt findet.

---

[1]) G. Nordström, Ann. d. Phys. **42**, p. 537 Not., 1913.

§ 2. Die Mechanik von Herglotz und die Gravitation.

Wie wir im vorigen § den Betrachtungen von Herrn v. Laue gefolgt sind, wollen wir nun bei der Betrachtung der allgemeinen Mechanik deformierbarer Körper uns genau an die Darstellung von Herrn Herglotz[1]) halten und dieselbe manchmal Wort für Wort wiedergeben.

Der deformierbare Körper bewege sich in irgendeiner Weise. Die Koordinaten, die im Normalzustande den Punkten des betrachteten Körperelements zukommen, sollen mit ξ, η, ζ bezeichnet werden. Zu den Bedingungen des Normalzustandes gehört aber nun auch die, dass das Gravitationspotential in dem betrachteten Körperelement den Normalwert Φ^0 hat. (Man kann natürlich auch hier $\Phi^0 = 1$ annehmen).

Ein Punkt ξ, η, ζ der Materie befinde sich zur Zeit t an der Stelle x, y, z des Raumes

$$(23) \qquad \begin{cases} x = x(\xi, \eta, \zeta, t), \\ y = y(\xi, \eta, \zeta, t), \\ z = z(\xi, \eta, \zeta, t). \end{cases}$$

Wir verfahren genau wie Herglotz, führen irgendwie eine Ortszeit τ ein:

$$(23\text{ a}) \qquad \tau = \tau(\xi, \eta, \zeta, t), \quad \frac{\partial \tau}{\partial t} > 0,$$

und setzen

$$(23\text{ b}) \qquad \begin{cases} x_1 = x, \; x_2 = y, \; x_3 = z, \; x_4 = t, \\ \xi_1 = \xi, \quad \xi_2 = \eta, \quad \xi_3 = \zeta, \quad \xi_4 = \tau, \end{cases}$$

so dass anstatt (23) geschrieben werden kann:

$$(23\text{ c}) \qquad x_i = x_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4), \qquad i = 1, 2, 3, 4.$$

Weiter mögen die partiellen Ableitungen der x_i nach den ξ mit a_{ij} bezeichnet werden:

[1]) G. Herglotz, l. c.

(24) $$a_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial \xi_j}, \qquad i, j = 1, 2, 3, 4,$$

so dass

$$dx_i = \sum_1^4{}_j \, a_{ij} \, d\xi_j.$$

Dann sind die Komponenten u, v, w der Geschwindigkeit

(25) $$u = \frac{a_{14}}{a_{44}}, \quad v = \frac{a_{24}}{a_{44}}, \quad w = \frac{a_{34}}{a_{44}}, \quad \text{wo } a_{44} = \frac{\partial t}{\partial \tau} > 0,$$

und bei durchgängiger Voraussetzung von Unterlichtgeschwindigkeit ($c = 1$) ist der Absolutwert der Geschwindigkeit stets

$$s = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2} < 1.$$

Diejenige Lorentztransformation, welche die Geschwindigkeit des Punktes ξ, η, ζ der Materie auf Null bringt — die »Ruhtransformation» — in Verein mit derjenigen Ähnlichkeitstransformation (2), die den Punkt auf das Normalpotential transformiert, führt x, y, z, t über in

(26) $$\begin{cases} x^0 = \varphi \left\{ x + \alpha u \ (ux + vy + wz) - \beta ut \right\}, \\ y^0 = \varphi \left\{ y + \alpha v \ (ux + vy + wz) - \beta vt \right\}, \\ z^0 = \varphi \left\{ z + \alpha w \ (ux + vy + wz) - \beta wt \right\}, \\ t^0 = \qquad \varphi \left\{ - \beta (ux + vy + wz) + \beta t \right\}, \end{cases}$$

wo

(26 a) $$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 - s^2}\,(1 + \sqrt{1 - s^2})}, \qquad \beta = \frac{1}{\sqrt{1 - s^2}}.$$

Durch diese Transformation auf Ruhe und auf das Normalpotential werden die dx_i in dx_i^0 übergeführt,

$$dx_i^0 = \sum_1^4{}_j \, a'_{ij} \, d\xi_j,$$

und weil

$$dx^0 = \varphi\left\{dx + \alpha u^2 dx + \alpha uv dy + \alpha uw dz - \beta u dt\right\}$$
$$= \varphi(1+\alpha u^2)(a_{11}\, d\xi_1 + a_{12}\, d\xi_2 + a_{13}\, d\xi_3 + a_{14}\, d\xi_4)$$
$$+ \varphi\alpha uv\, (a_{21}\, d\xi_1 + a_{22}\, d\xi_2 + a_{23}\, d\xi_3 + a_{24}\, d\xi_4)$$
$$+ \varphi\alpha uw\, (a_{31}\, d\xi_1 + a_{32}\, d\xi_2 + a_{33}\, d\xi_3 + a_{34}\, d\xi_4)$$
$$- \varphi\beta u\, (a_{41}\, d\xi_1 + a_{42}\, d\xi_2 + a_{43}\, d\xi_3 + a_{44}\, d\xi_4),$$

findet man, dass an Stelle des Gleichungssystemes (12) von Herglotz folgendes tritt,

$$(27)\quad \begin{cases} a_{1i}^0 = \varphi\left\{a_{1i} + \alpha u\, (u a_{1i} + v a_{2i} + w a_{3i}) - \beta u a_{4i}\right\}, \\ a_{2i}^0 = \varphi\left\{a_{2i} + \alpha v\, (u a_{1i} + v a_{2i} + w a_{3i}) - \beta v a_{4i}\right\}, \\ a_{3i}^0 = \varphi\left\{a_{3i} + \alpha w\, (u a_{1i} + v a_{2i} + w a_{3i}) - \beta w a_{4i}\right\}, \\ a_{4i}^0 = \qquad \varphi\left\{-\beta\, (u a_{1i} + v a_{2i} + w a_{3i}) + \beta a_{4i}\right\}^{1)}. \end{cases}$$

Speziell ist

$$(27\text{ a})\qquad a_{14}^0 = a_{24}^0 = a_{34}^0 = 0,$$

$$(27\text{ b})\qquad a_{44}^0 = a_{44} \cdot \varphi \sqrt{1 - s^2}.$$

Man könnte die willkürlich eingeführte Ortszeit τ so feststellen, dass durchweg $a_{44}^0 = 1$; τ würde dann die auf das Normalpotential transformierte Eigenzeit Minkowski's sein.

Wir führen nun die Ruhdeformationen e_{ij} durch folgende Gleichungen ein:

---

[1]) Weil nach den Formeln (25) und (26 a) u, v, w, α, β durch die a_{ij} bestimmt werden, geben die Gleichungen (27) die a_{ij}^0 als Funktionen von den a_{ij} und φ an.

$$(28)\quad \begin{cases} 1+2e_{11}=a^{0\,2}_{11}+a^{0\,2}_{21}+a^{0\,2}_{31}, \\ 1+2e_{22}=a^{0\,2}_{12}+a^{0\,2}_{22}+a^{0\,2}_{32}, \\ 1+2e_{33}=a^{0\,2}_{13}+a^{0\,2}_{23}+a^{0\,2}_{33}, \\ e_{23}=e_{32}=\frac{1}{2}(a_{1\,2}^{\,0}\,a_{1\,3}^{\,0}+a_{2\,2}^{\,0}\,a_{2\,3}^{\,0}+a_{3\,2}^{\,0}\,a_{3\,3}^{\,0}), \\ e_{31}=e_{13}=\frac{1}{2}(a_{1\,3}^{\,0}\,a_{1\,1}^{\,0}+a_{2\,3}^{\,0}\,a_{2\,1}^{\,0}+a_{3\,3}^{\,0}\,a_{3\,1}^{\,0}), \\ e_{12}=e_{21}=\frac{1}{2}(a_{1\,1}^{\,0}\,a_{1\,2}^{\,0}+a_{2\,1}^{\,0}\,a_{2\,2}^{\,0}+a_{3\,1}^{\,0}\,a_{3\,2}^{\,0}). \end{cases}$$

Die Grössen e_{ij} zeigen, wie die (auf das Normalpotential transformierte) Ruhgestalt des Körperelements von seiner Normalgestalt abweicht.

Die Funktionaldeterminante

$$D=\frac{\partial\,(x,y,z,t)}{\partial\,(\xi,\eta,\zeta,\tau)}$$

ist ja nach (24).

$$D=|a_{ij}|,\qquad i,j=1,2,3,4.$$

Weil die Determinante der Transformation (26) φ^4 ist (die Ruhtransformation für sich hat ja die Determinante $+1$), hat man

$$(29)\qquad D=|a_{ij}|=\varphi^{-4}\,|a^0_{ij}|,\qquad i,j=1,2,3,4.$$

Setzt man weiter

$$(30)\qquad \varDelta=|a^0_{ij}|,\qquad i,j=1,2,3\ (\text{nicht } 4),$$

so ist

$$(31)\qquad \varDelta\,.\,a_{4\,4}^{\,0}=\varphi^4\,D.$$

$\varDelta$ ist das Verhältnis zwischen dem auf das Normalpotential transformierten Ruhvolumen und dem Normalvolumen. Das Verhältnis zwischen dem tatsächlichen Volumen und dem Normalvolumen ist

(32) $$\frac{D}{a_{44}} = \varDelta \frac{\sqrt{1-s^2}}{\varphi^3}.$$

$\varDelta^2$ lässt sich nach der auch jetzt gültigen Formel (17′) von Herglotz durch die e_{ij} ausdrücken. Wir brauchen indessen diese Formel für das folgende nicht.

Indem wir nun zu § 5 der Herglotz'schen Arbeit übergehen, nehmen wir mit ihm die Existenz eines kinetischen Potentials von der Form

$$\int \Phi \, d\xi \, d\eta \, d\zeta \, d\tau$$ [1])

an. Dieses kinetische Potential, und also auch Φ, soll sowohl gegen Lorentztransformationen wie gegen Ähnlichkeitstransformationen (2) invariant sein, und weiter soll dasselbe, wenn Ruhe und Normalgravitationspotential vorhanden sind, die Form $\int \Omega \, d\xi \, d\eta \, d\zeta \, dt$ eines gewöhnlichen, von den Deformationsgrössen und der Entropie abhängigen kinetischen Potentials annehmen. Hieraus folgt, wie bei Herglotz, für den allgemeinen Fall

$$\Phi = \Omega(e_{ij}, \varepsilon) \, . \, a_{4}^{0}{}_{4},$$

wo $\Omega(e_{ij}, \varepsilon)$ eine Funktion der e_{ij} und der Entropie ε pro Einheit des Normalvolumens ist. Gemäss (28), und (27) (vgl. die Note p. 10) sind die e_{ij} und ebenso $a_{4}^{0}{}_{4}$ Funktionen von φ und den a_{ij}, und wir haben also

(33) $$\Phi(a_{ij}, \varphi, \varepsilon) = \Omega(e_{ij}, \varepsilon) \, . \, a_{4}^{0}{}_{4},$$

---

[1]) Wir benutzen in diesem und dem folgenden § durchweg die Bezeichnungen von Herglotz; Φ bedeutet also nicht mehr das Gravitationspotential.

indem wir Φ als Funktion der Variablen a_{ij}, φ und ε betrachten [1]).

Wenn Ruhe und Normalpotential vorhanden sind, gelten die gewöhnlichen Gesetze, und man hat für die absolute Temperatur ϑ

$$\vartheta^0 = -\frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon}.$$

Die Transformationsgleichung (6) und die Gleichung (27 b) geben

$$\vartheta^0 = \frac{\vartheta}{\varphi \sqrt{1 - s^2}} = \vartheta \frac{a_{44}}{a_{44}^0};$$

man hat also, wie bei Herglotz, allgemein

$$a_{44} \vartheta = -\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon}. \tag{34}$$

Die pro Einheit der Zeit und des Normalvolumens zugeführte Wärme ist ebenfalls wie bei Herglotz

$$\vartheta \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{a_{44}} \vartheta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} = -\frac{1}{a_{44}^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}. \tag{35}$$

Die Auseinandersetzungen von Herrn Herglotz in § 6 werden dadurch nicht gestört, dass das kinetische Potential auch von φ abhängt. Auch die in Frage kommenden Sätze in den §§ 3 u. 4 gelten fortwährend. Hieraus folgt, dass auch in der von uns verallgemeinerten Theorie die von Herglotz abgeleiteten Bewegungsgleichungen — sowohl die Lagrange'schen wie die Euler'schen — gelten. Wir wollen hier nur die letzteren betrachten, und führen, wie Herglotz in § 7, folgende Bezeichnungen ein:

---

[1]) Aus (28), (27), (26 a) und (25) sieht man, dass φ und a_{ij} nur in der Verbindung $\varphi . a_{ij}$ vorkommen, so dass auch

$$\Phi = \Phi(\varphi a_{ij}, \varepsilon)$$

geschrieben werden kann.

(36) $$D F_{ij} = \sum_1^4{}^h a_{jh} \frac{\partial \Phi}{\partial a_{ih}}, \qquad i, j = 1, 2, 3, 4,$$

(37) $$F = -\frac{\Phi}{D}.$$

F ist wie Φ als Funktion von a_{ij}, φ und ε aufzufassen. Aus (33) und (31) folgt auch

(37 a) $$F = -\frac{\Omega\, a_{44}^{0}}{D} = -\frac{\Omega\, \varphi^4}{\Delta}.$$

Die Euler'schen Bewegungsgleichungen lauten wie bei Herglotz

(38) $$\begin{cases} X = \frac{\partial F_{11}}{\partial x} + \frac{\partial F_{12}}{\partial y} + \frac{\partial F_{13}}{\partial z} + \frac{\partial F_{14}}{\partial t}, \\ Y = \frac{\partial F_{21}}{\partial x} + \frac{\partial F_{22}}{\partial y} + \frac{\partial F_{23}}{\partial z} + \frac{\partial F_{24}}{\partial t}, \\ Z = \frac{\partial F_{31}}{\partial x} + \frac{\partial F_{32}}{\partial y} + \frac{\partial F_{33}}{\partial z} + \frac{\partial F_{34}}{\partial t}, \\ T = \frac{\partial F_{41}}{\partial x} + \frac{\partial F_{42}}{\partial y} + \frac{\partial F_{43}}{\partial z} + \frac{\partial F_{44}}{\partial t}, \end{cases}$$

(38 a) $$\vartheta = \frac{D}{a_{44}} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = \frac{\Delta \sqrt{1 - s^2}}{\varphi^3} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon}.$$

X, Y, Z sind die Komponenten der an die Einheit des tatsächlichen Volumens angreifenden äusseren Kraft. Für T gilt

(39) $$-T = uX + vY + wZ + Q,$$

wo

(39 a) $$Q = \frac{a_{44}\, \vartheta}{D} \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt};$$

es ist also $-T$ die pro Einheit der Zeit und des tatsächlichen Volumens geleistete Arbeit und zugeführte Wärme (vgl. Gleichung (35)).

Für die F_{ij} gelten die 10 Relationen

$$(40) \qquad F_{23}=F_{32}, \qquad F_{31}=F_{13}, \qquad F_{12}=F_{21},$$

$$(41) \qquad F_{14}+F_{41}=0, \qquad F_{24}+F_{42}=0, \qquad F_{34}+F_{43}=0,$$

$$(42) \qquad \begin{cases} F_{14}= uF+u\,F_{11}+v\,F_{21}+w\,F_{31}, \\ F_{24}= vF+u\,F_{12}+v\,F_{22}+w\,F_{32}, \\ F_{34}= wF+u\,F_{13}+v\,F_{23}+w\,F_{33}, \\ -F_{44}= F+u\,F_{14}+v\,F_{24}+w\,F_{34}. \end{cases}$$

Die F_{ij} $(i, j=1, 2, 3)$ stellen (absolute) Spannungen dar, F_{14}, F_{24}, F_{34}, $-F_{44}$ Impulskomponenten und Energie pro Einheit des tatsächlichen Volumens; die vierte der Gleichungen (38) ist die Energiegleichung.

Aus der letzten Gleichung (42) sieht man, dass F die Ruhenergiedichte der Materie ist, also diejenige Grösse, die ich früher mit Ψ bezeichnet habe.

Für eine *kompressible Flüssigkeit* sind die Formeln so zu spezialisieren, wie Herr Herglotz in § 10 gezeigt hat. Für einen solchen Körper hängt Ω nur von den beiden Grössen $\varDelta$ und ε ab:

$$(43) \qquad \Omega=\Omega(\varDelta, \varepsilon).$$

Setzt man

$$(44) \qquad p^0=\frac{\partial\,\Omega}{\partial\,\varDelta},$$

ist p^0 nicht wie bei Herglotz der Druck sondern, wie wir unten zeigen werden, der auf das Normalpotential transformierte Druck.

Wir wollen nun zeigen, wie man die F_{ij} zu berechnen hat. Wir haben nach (33), (32) und (27 b)

$$(45) \qquad \Phi(a_{ij}, \varphi, \varepsilon)=\Omega\left(\frac{D\,\varphi^3}{a_{44}\sqrt{1-s^2}}, \varepsilon\right) a_{44}\,\varphi\sqrt{1-s^2}.$$

Hier sind D und $\sqrt{1-s^2}$ Funktionen nur von den a_{ij}, nicht aber von φ; für $\sqrt{1-s^2}$ gilt nach (25)

$$\sqrt{1-s^2}=\sqrt{1-\frac{a_{14}^2+a_{24}^2+a_{34}^2}{a_{44}^2}}.$$

Wir berechnen als Beispiel F_{11}. Nach (36) ist

$$D F_{11}=a_{11}\frac{\partial\Phi}{\partial a_{11}}+a_{12}\frac{\partial\Phi}{\partial a_{12}}+a_{13}\frac{\partial\Phi}{\partial a_{13}}+a_{14}\frac{\partial\Phi}{\partial a_{14}},$$

und wenn wir die Beziehungen

$$a_{11}\frac{\partial D}{\partial a_{11}}+a_{12}\frac{\partial D}{\partial a_{12}}+a_{13}\frac{\partial D}{\partial a_{13}}+a_{14}\frac{\partial D}{\partial a_{14}}=D,$$

$$\frac{\partial}{\partial a_{14}}\frac{1}{\sqrt{1-s^2}}=\frac{a_{14}}{a_{44}^2\sqrt{1-s^2}^3},\quad \frac{\partial}{\partial a_{14}}\sqrt{1-s^2}=-\frac{a_{14}}{a_{44}^2\sqrt{1-s^2}}$$

beachten, erhalten wir

$$D F_{11}=p^0\varphi^4 D+\frac{a_{14}^2}{a_{44}^2}\frac{p^0\varphi^4 D}{1-s^2}-\frac{a_{14}^2}{a_{44}^2}\frac{\Omega\, a_{44}\,\varphi}{\sqrt{1-s^2}},$$

$$F_{11}=p^0\varphi^4+u^2\frac{p^0\varphi^4}{1-s^2}+u^2\frac{F}{1-s^2}.$$

Im Falle der Ruhe fallen die absoluten Spannungen F_{ij} für $i, j=1, 2, 3$ mit den relativen zusammen[1]). Weil dann die letzte Formel in $F_{11}=p^0\varphi^4$ übergeht und weil der Druck gegen Lorentztransformationen invariant ist, folgt, dass auch im Falle der Bewegung

$$p=p^0\varphi^4$$

der allseitige Normaldruck ist, der in der Flüssigkeit herrscht. Ein Vergleich mit der Transformationsgleichung (5) zeigt,

[1]) Vgl. M. v. Laue, l. c. § 29.

dass p^0 in der Tat den auf das Normalpotential transformierten Druck bedeutet.

Die erhaltene Formel

$$F_{11} = p + u^2 \frac{p + F}{1 - s^2} \tag{46}$$

und die in ähnlicher Weise für die übrigen F_{ij} abgeleiteten sind aus der gewöhnlichen Relativitätstheorie bekannt.

§ 3. Die Mie'sche Gleichung.

Wir wollen nun eine Gleichung ableiten, die sich mit der Mie'schen Gleichung (a) als identisch zeigen wird.

Wenn die Bezeichnungen des vorigen § beibehalten werden, wird in meiner Gravitationstheorie die Ruhdichte ν der Materie durch den Ausdruck

$$\nu = -(F_{11} + F_{22} + F_{33} + F_{44}) \tag{47}$$

definiert[1]). Nach (36) erhalten wir hieraus

$$\nu = -\frac{1}{D} \sum_1^4{}_i \sum_1^4{}_j a_{ij} \frac{\partial \Phi}{\partial a_{ij}}.$$

Wie früher gezeigt ist (vgl. die Note p. 13), kommen in der Funktion $\Phi(a_{ij}, \varphi, \varepsilon)$ φ und a_{ij} nur in der Verbindung $\varphi . a_{ij}$ vor, und wenn wir

$$a'_{ij} = \varphi\, a_{ij}$$

setzen, haben wir

$$\Phi(a_{ij}, \varphi, \varepsilon) = \Phi(a'_{ij}, \varepsilon),$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a_{ij}} = \varphi \frac{\partial \Phi}{\partial a'_{ij}}.$$

Der Ausdruck für ν kann also auch

[1]) G. Nordström, Ann. d. Phys. 42, p. 537, Gleichung (14), 1913.

$$\nu = -\frac{\varphi}{D}\sum_1^4{}_i\sum_1^4{}_j\, a_{ij}\frac{\partial\Phi}{\partial a'_{ij}}$$

geschrieben werden.

Wir wollen nun $\partial F/\partial\varphi$ berechnen. Weil D nur von den a_{ij} aber nicht von φ abhängt, ist nach (37)

$$\frac{\partial F}{\partial\varphi} = -\frac{1}{D}\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} = -\frac{1}{D}\sum_1^4{}_i\sum_1^4{}_j\frac{\partial\Phi}{\partial a'_{ij}}\frac{\partial a'_{ij}}{\partial\varphi}$$

$$= -\frac{1}{D}\sum_1^4{}_i\sum_1^4{}_j\, a_{ij}\frac{\partial\Phi}{\partial a'_{ij}},$$

und wir erhalten die gesuchte Gleichung [1])

$$\frac{\partial F}{\partial\varphi} = \frac{\nu}{\varphi}. \tag{48}$$

Da φ mit dem Gravitationspotential proportional ist, können wir hier φ das Gravitationspotential bedeuten lassen. Dann ist ν/φ die Dichte der gravitierenden Masse [2]), welche Herr Mie mit h bezeichnet. Diejenige Grösse, die er mit H bezeichnet, ist in meiner Theorie gleich

$$F + \frac{1}{2}(\mathfrak{f}_x^2 + \mathfrak{f}_y^2 + \mathfrak{f}_z^2 + \mathfrak{f}_u^2),$$

wo die 4 Komponenten der Feldstärke $\mathfrak{f}$ des Gravitationsfeldes als von φ unabhängige Zustandsvariable anzusehen sind; kommt auch ein elektromagnetisches Feld vor, treten noch diesbezügliche Glieder, die ebenfalls vom Gravita-

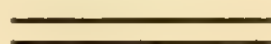
[1]) Für einer kompressiblen Flüssigkeit erhält man die Gleichung einfacher durch Differentiation des mit $-D$ dividierten Ausdruckes (45) in bezug auf φ. Man erhält durch Beachtung von (44), weil D und $\sqrt{1-s^2}$ nicht von φ abhängen,

$$\frac{\partial F}{\partial\varphi} = \frac{F}{\varphi} - p^0 . 3\,\varphi^3 = \frac{1}{\varphi}(\overline{F} - 3\,p) = \frac{\nu}{\varphi}.$$

[2]) G. Nordström, Ann. d. Phys. **42**, p. 537, 1913.

tionspotential unabhängig sind, additiv hinzu. Da weiter das Mie'sche Gravitationspotential ω und φ mit entgegengesetzten Vorzeichen gerechnet sind, ist unsere Gleichung (48)' in der Tat mit der Mie'schen Gleichung (a) identisch. Diese Mie'sche Gleichung gilt also in meiner Gravitationstheorie, wenn als Zustandsvariable die Grössen a_{ij}, φ, ε, $\mathfrak{f}_i$ betrachtet werden.

Helsingfors, Januar 1916.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 21.

Om sulfid-arsenidmineralens elektriska ledningsförmåga och dess bestämning

af

L. H. BORGSTRÖM och J. DANNHOLM.

Inledning.

Vid en undersökning af några i naturen förekommande kopparasenider ställdes den ene af författarna (Borgström) inför problemet att afgöra, om de kopparrika arsenidmineralen, whitneyit och algodonit kunde vara enhetliga substanser, och sålunda olika de legeringar, som erhållas, då smälta blandningar med motsvarande sammansättning få stelna. Mineralen äro opaka, hvarför eljes brukliga optiska undersökningsmetoder icke kunde komma i fråga. Noggranheten af specifika viktens bestämning nedsattes åter af det förhållande, att mineralen hafva en så hög specifik vikt, att dess bestämning starkt påverkas af t. o. m. minimala porer eller korn af främmande material.

En bestämning af den elektriska ledningsförmågan kunde däremot väntas lämna godt besked i saken. Sedan nämligen Matthiessens[5] klassiska undersökningar af metallegeringars elektriska ledningsförmåga från 1860 talet blifvit belysta genom den moderna metallografiens mikroskopiska och termo-analytiska rön, har det blifvit klart, att ett nära

samband existerar mellan legeringars elektriska ledningsförmåga och arten af deras strukturbeståndsdelar. Andra liknande undersökningar hafva endast bestyrkt detta resultat. Hos legeringar af två sådana metaller, hvilka hvarken äro i fast tillstånd lösliga i hvarandra eller kunna ingå kemiska föreningar med hvarandra, bildar sålunda den kurva, som uttrycker ledningsförmågans beroende af sammansättningen, en rät linje, hvars ena ändpunkt bestämmes af ledningsförmågan hos den ena metallen (i rent tillstånd) och den andra ändpunkten af den andra metallens ledningsförmåga (fig. 1, typ. I). Kurvan för ett metallpar som i fasta tillståndet är (isomorft) blandbart i alla proportioner har åter en utpräglad U-form, i det att de isomorfa blandningarna visa en i förhållande till mekaniska blandningar i motsvarande procentförhållanden starkt nedsatt ledningsförmåga (typ II). Legeringar af två beståndsdelar åter, hvilkas blandkristallsserie uppvisar en större eller mindre lucka, intaga på sådant sätt en ställning mellan de båda skildrade typerna, att de delar af kurvan, som svara mot de isomorfa blandningarna, se ut som om de vore tagna ur ett diagram af den senare typen, medan en rät linje förenar de båda punkter, där gränserna för blandbarheten uppnås (typ III). I kurvan för binära legeringar, hos hvilka kemiska föreningar af komponenterna uppträda, framträda föreningarna vanligen som uppåtriktade spetsar, i det att den legering, som motsvarar den rena föreningen, har större ledningsförmåga än legeringar med närliggande sammansättning. Olika polymorfa modifikationer af samma kemiska förening hafva olika elektrisk ledningsförmåga. Omvandlingar af de fasta strukturbeståndsdelarna i en legering äfvensom kemiska omsättningar dem emellan komma, såsom af nyss anförda egenskaper hos legeringar framgår, att gifva sig tillkänna genom ändringar i legeringens ledningsförmåga, så att också två fasta legeringar med samma procentuella totalsammansättning

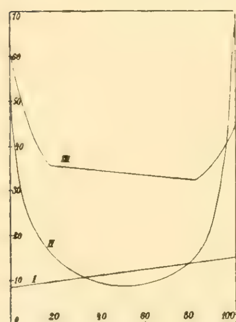


Fig. 1

men olika strukturbeståndsdelar äga olika stor ledningsförmåga.

Då de substanser, som vi önskade undersöka, hade ett mycket litet motstånd och icke kunde erhållas i lämplig trådform, voro mätningarna förenade med särskilda svårigheter. På förslag af den ena af författarna (D a n n h o l m) beslöts därför att göra dessa mätningar enligt tre i det följande närmare beskrifna metoder, hvilkas användbarhet för detta ändamål genom försöken bevisades.

Undersökningarna omfattade bestämning af motståndet hos följande material:

N:o 1. Whitneyit från Mohawk Mine, Michigan, tillhörande universitetets i Helsingfors samlingar.
N:o 2. Whitneyit från samma fyndort förvärfvad från Foote i Filadelfia.
N:o 3. Algodonit från Mohawk Mine, tillhörande universitetets samlingar.
N:o 2 a. En produkt framställd så att 25 g af N:o 2 upphettats till smältning och därpå fått stelna.
N:o 3 a. En på samma sätt af 32 g N:o 3 framställd produkt.

De erhållna värdena på det specifika motståndet i ohm, beräknadt för en kropp af 1 m längd och 1 mm² i genomskärningsarea, voro:

N:o 1	0,341		
N:o 2	0,335	N:o 2 a	0,469
N:o 3	0,415	N:o 3 a	0,634

Samtliga undersökta material kunna anses hafva en rätt god ledningsförmåga. De omsmälta produkternas motstånd är betydligt större än de naturliga mineralens.

Då genom kemiska analyser konstaterats, att den kemiska totalsammansättningen icke af smältningen blifvit märkbart påverkad, måste den stora skilnaden i ledningsförmågan, som uppkommit vid smältningen, bero på en genomgripande förändring af legeringarnas strukturbeståndsdelar, förorsa-

kad af uppkomsten af andra kemiska föreningar. Härmed skulle det för föreliggande arbete uppställda målet vara uppnådt.

Bestämningen af den elektriska ledningsförmågan har sålunda i detta fall gifvit ett värdefullt bidrag till den mineralogiska undersökningen. Äfven andra fall, där en liknande komplettering af kännedomen om mineralens fysikaliska egenskaper genom mätning af deras ledningsförmåga vore af största intresse eller t. o. m. af nöden för afgörande af teoretiska frågor, kunna lätt förekomma. Emellertid har den elektriska ledningsförmågan hittils vunnit endast ett minimalt beaktande från mineralogernas sida. Så säger t. ex. författaren till den mest lästa större läroboken i mineralogi, Dana[27] »den relativa ledningsförmågan hos olika mineral är en fråga af ringa intresse». Miers[28] affärdar saken i en enda mening, »goda ledare äro metallerna och många af de mineral som äga metallisk glans», medan Tschermak[29] och Klockmann[30] ägna frågan endast obetydligt mera uppmärksamhet, hvarvid den förre äfven infört en tabell öfver några metallers ledningsförmåga.

Författarna till föreliggande uppsats hafva därför velat gifva en utförlig beskrifning af de af dem använda metoderna jämte en öfversigt af den kännedom om sulfid-arsenidmineralens elektriska ledningsförmåga som man nu äger. Till först upptages dock en kort historik öfver äldre metoder, som användts vid liknande undersökningar.

Äldre metoder för undersökning af minerals elektriska ledningsförmåga.

Redan en kort tid efter det man upptäckt, att elektriciteten kan ledas, iakttog man, att en del ämnen ledde densamma bättre än andra. En af de första som offentliggjorde jämförande försök med ett större antal ämnen är Heidmann[1] (1805). Han pröfvade olika material genom att

med tillhjälp af dem sluta en ström, som förde till ett grodpreparat, hvars ryckningar visade att ledning egde rum. Ritter[2] (1808) undersökte åter många mineral genom att hålla profstyckena med fuktade händer och med profven beröra polerna af en *Voltas* stapel af 50 till 100 par skifvor, hvars urladdning han direkte kunde uppfatta som en elektrisk stöt. Sådana undersökningar väckte samtida mineralogers intresse, och en af Hauys elever, Pelletier[3], uttalade redan 1812 förmodan att mineralens förmåga att leda elektriciteten kunde tjäna som kännetecken vid mineralbestämning. Han undersökte också många olika mineral, genom att observera, med hvilken lätthet de kunde urladda en leidnerflaska. Trots dessa tidiga ansatser har användningen af den elektriska ledningsförmågan som mineralogiskt kännetecken spelat så godt som ingen roll i de mineralogiska laboratorierna.

Lika liten framgång hade v. Kobells[4] förslag af år 1850 att pröfva mineralkorn på deras ledningsförmåga genom att hålla dem i en klämmare af zink och doppa dem jämte denna i en lösning af kopparvitriol. På ledande mineral bildas härvid ett öfverdrag af koppar.

Alla hittills föreslagna undersökningsmetoder voro mera kvalitativa än kvantitativa i det de visserligen tilläto att afgöra om ett mineral var ledande eller ej, men icke gåfvo något bestämdt värde på ledningsförmågan. Men sedan fysikerna utarbetat metoder för noggrann mätning af det elektriska motståndet hade frågan kommit i ett nytt, gynnsamt skede. Framom andra bidrogo härtill Matthiessens[5] undersökningar af metallernas och deras legeringars ledningsförmåga (omkr. 1860), hvilka redan blifvit omnämda. Han använde i likhet med de flesta fysiker en starkt utdragen form hos de prof som togos till undersökning. För att göra sig oberoende af de mellan elektroderna och profstafvarna förekommande öfvergångsmotstånden, betjänade han sig af särskilda biledningar, såsom senare närmare beskrifves.

År 1887 gjorde Bäckström[7] noggranna mätningar af järnglansens ledningsförmåga, hvarvid han äfven undersökte motståndets variation i olika kristallografiska rikt-

ningar af järnglanskristallerna. Vid dessa klassiska undersökningar använde han en metod som äfven följts af flertalet senare forskare på området, såsom Abt, Beijerinck[8], van Aubel[17], Koenigsberger[18], Streintz[12], Beckman[23] m. fl. Han inspände en mineralstaf mellan elektroder af metallplattor, genom hvilka strömmen tillfördes och från hvilka plattor sidoledningar utgingo till den apparatur, som tjänade till motståndets mätning. Ur de af Streintz[12] och dennes elever, Wellik[13] och Wesely[14, 25], utförda vidlyftiga undersökningarna af motståndet i kontakten mellan mineralpreparat och elektrodplattor har emellertid framgått, att de svårigheter, som ställa sig i vägen för ernåendet af en tillräckligt god kontakt mellan elektroderna och profvet, i många fall äro omöjliga att fullt öfvervinna. Rietsch[11] och Streintz[12] hafva också visat, huru man äfven vid mineralundersökningar i likhet med Matthiessen och senare äfven Thomson med tillhjälp af biledningar kan oskadliggöra öfvergångsmotstånden vid elektroderna. Förresten omtalar redan Bäckström[7], att han, för att konstatera motståndets jämnhet i en mineralstaf, på olika ställen berört densamma med två på bestämt afstånd från hvarandra fästade nålspetsar och med tillhjälp af en kapillarelektrometer observerat spänningen mellan dessa.

Schulze[15] har åter bestämt nivålinjernas läge i en af elektricitet genomströmmad metallplatta genom att beröra densamma på olika ställen med nålspetsar, hvilka voro förenade med en galvanometer. Då plattan bestod af två olika delar, kunde han ur nivålinjernas förlopp beräkna förhållandet mellan de två metalldelarnas specifika motstånd.

Beijerincks[8] redan omnämda arbete är af särskildt intresse i det afseendet, att han pröfvat ett stort antal olika mineral, men t. o. m. i hans uppsats finnes endast få precisa värden för mineralarters specifika ledningsförmåga.

Af tidigare använda metoder, hvilka särskildt afse bestämmandet af *små* elektriska ledningsmotstånd, äro de viktigaste de redan nämnda af Matthiessen och Thomson angifna. Därför skola dessa metoder här

något utförligare beskrifvas. Båda öfverensstämma däruti, att inverkan af öfvergångsmotstånden mellan elektroderna och den staf eller tråd, hvars motstånd skall bestämmas, helt och hållet elimineras. Detta sker därigenom, att vid stafven anbringas tvänne biledningar, den ena i närheten af dess ena och den andra invid dess andra ände, och motståndet hos den mellan dessa ledningar befintliga delen af stafven bestämmes. Därvid komma de mellan stafven och biledningarna förekommande kontaktmotstånden att ingå i dessa ledningars motstånd. Då nu dessa sistnämda göras tillräckligt stora, så bli de nämnda kontaktmotstånden i förhållande härtill små och kunna sålunda negligeras.

Matthiessens eller egentligen Matthiessens och Hockins[6] metod är i korthet följande (fig. 2). Den staf (*ak*), hvars motstånd skall bestämmas, är i ena änden (*k*) förenad med en annan staf eller tråd (*kd*) af kändt motstånd, medan från dess andra ände (*a*) likasom från den kända stafvens andra ände (*d*) ledningstrådar föra dels till en elektricitetskälla (*E*) dels till en mättråd (*mn*). En galvanometer (*G*) är i ledande förening med prof-stafven genom en flyttbar kontakt (*b*) och med mättråden genom en glidkontakt (*c*). Sedan kontakten på profstafven blifvit placerad i ett läge (b_1) uppsökes det läge (c_1) af glidkontakten, vid hvilket ingen ström kan märkas i galvanometern. Tre dylika par inställningar göras ytterligare, nämligen en till på profstafven (b_2) samt två på det kända motståndet (b_3 och b_4) jämte motsvarande inställningar på mättråden (c_2, c_3, c_4). Man får, att motståndet mellan de två punkterna på profstafven (b_1, b_2) förhåller sig till motståndet mellan kontakterna på det kända materialet (b_3, b_4) såsom motståndet i sträckan mellan de två första inställningarna

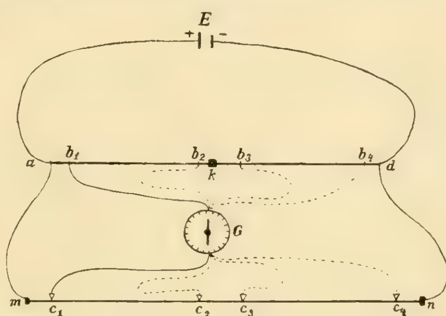


Fig. 2.

på mättråden ($c_1\,c_2$) till motståndet mellan de senare inställningarna (c_3, c_4) på densamma. För beräkning af $b_1\,b_2$ kan alltså följande analogi uppställas:

$$b_1\,b_2 : b_3\,b_4 = c_1\,c_2 : c_3\,c_4.$$

Ett skema för W. Thomsons (Lord Kelvins)[32] metod med s. k. dubbelbrygga framställes i fig. 3. Genom profstafven (*lm*) och jämförelsetråden (*mn*) ledes ström från en elektricitetskälla (*E*). Från ett ställe (*o*) på stafven går en biledning till en glidkontakt (*s*) på mättråden och från en annan punkt (*p*) på stafven till en annan kontakt (*q*) på mättråden. I den förra biledningen befinna sig två motstånd (*A* och *a*) och i den senare tvänne andra motstånd (*B* och *b*). Biledningarna äro i två punkter (*c* och *d*), som befinna sig mellan de nämnda motstånden, förenade med hvarandra genom en ledning, som går genom en galvanometer (*G*). Förhållandet mellan de två motstånden i hvardera biledningen bör vara detsamma ($A : a = B : b$), och då vanligen A tages lika med B, blir också a lika med b. Vid mätningen inställes glidkontakten (*s*) så, att ingen ström passerar galvanometern. Betecknas då motståndet i det stycke af profstafven, som befinner sig mellan biledningarna med R och motståndet i motsvarande del (*qs*) af mättråden med r, så fås för beräkning af R analogin:

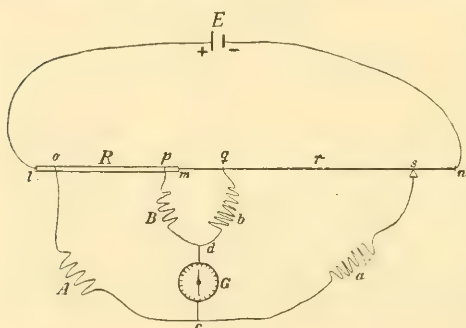


Fig. 3.

$$\frac{R}{r} = \frac{A}{a} = \frac{B}{b}$$

Matthiessens metod är i afseende å apparatur synnerligen enkel, men den fordrar för hvarje mätning 4 skilda inställningar. Thomsons metod är därför att

föredraga, om man disponerar de behöfliga instrumenten, ty här behöfves för hvarje mätning endast en observation. Denna senare metod föreskrifves också i de flesta fysikaliska läro- och handböcker för sådana fall, då det gäller mätning af små motstånd. Dess användbarhet vid mineralogiska undersökningar framgår af våra i det följande beskrifna försök.

De af författarna utförda undersökningarna.

Vid de tre metoder, hvilka vi användt för våra undersökningar af det elektriska ledningsmotståndet hos mineralen *whitneyit* och *algodonit*, har likriktad ström begagnats. Vi ha betjänat oss af galvanoskop i stället för af galvanometrar, emedan de förra gifvit en för vårt ändamål tillräcklig noggrannhet i förening med en snabbhet i inställningen, som i hög grad underlättat försöken. Afläsningarna af galvanoskopen skedde alltid med tillhjälp af en lupp.

Af de på sid. 3 närmare beskrifna materialen läto vi svarfva cylindriska stafvar af omkr. 2 cm längd och 2 à 3 mm tjocklek. Dessa stafvar afsågades i tvänne olika långa delar, af hvilka den kortare var 2 à 4 mm i längd. Vid den första af våra metoder användes båda delarna af hvarje staf, vid de två senare metoderna däremot endast den längre delen.

För att pröfva metodernas användbarhet för våra mätningar och äfven för att finna så praktiska anordningar som möjligt, gjorde vi enligt hvarje metod förberedande försök med stafvar af kändt ledningsmotstånd, särskildt med sådana af bly.

Metod I.

Vid våra första undersökningar af ledningsförmågan hos de ifrågavarande arsenidmineralen följde vi B ä c k s t r ö m [7], B e i j e r i n k [8], K o e n i g s b e r g e r [18], S t r e i n t z [12] m. fl. däruti att vi inspände våra profstafvar mellan elektro-

der, mellan hvilka motståndet uppmättes. Detta motstånd bestämdes enligt principen för den Wheatstone'ska bryggan.

Vår anordning framgår af fig. 4. Emedan stafvens motstånd w, som skulle bestämmas var af storleksordningen 0,001 ohm, kunde detsamma ej jämföras med ett kändt motstånd i en reostat, såom vid Wheatstone's brygga, utan måste härtill begagnas ett mycket mindre motstånd k' hos en kort koppartråd. Och för att glidkontakten P på mättråden MN likväl ej skulle komma för nära ändpunkten M, hvarigenom mätningarna hade blifvit osäkra, ökades motståndet af den på motsatta sidan om P belägna delen af mättråden genom tilläggande af ett reostatmotstånd r. De två parallellt anbragta ledningarnas förgreningspunkter voro sålunda A och D och bryggans ändpunkter voro C och P.

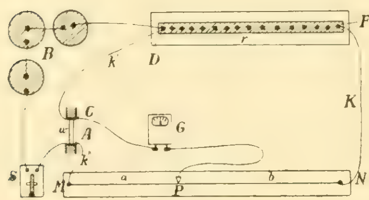


Fig. 4.

För beräkning af w är det vid denna anordning tydligen icke tillräckligt att känna blott förhållandet mellan motstånden i de två delarna af mättråden på hvardera sidan om kontakten P, då genom galvanoskopet G ej går någon ström, ehuru ledningen från batteriet B vid S är sluten; utan måste man här äfven känna de absoluta värdena af dessa motstånd. Vi beteckna motstånden i delarna MP och PN af mättråden med resp. a och b samt motstånden i trådarna AM och FN, hvilka äfven böra vara kända, med resp. k'' och K. Då fås för beräkning af w ekvationen

$$\frac{w}{k'} = \frac{k''+a}{b+K+r}$$

För att reducera öfvergångsmotstånden mellan elektroderna och stafven hade det varit enklast att löda fast elektroderna vid stafvens ändar. Men då det är en känd sak, att en legerings ledningsmotstånd efter en något starkare uppvärm-

ning kan blifva ett annat än före densamma, så kunde lödning här ej användas, utan förforo vi på följande sätt.

Elektroderna gjordes af små kopparplattor *A* och *C*, vid hvilka ledningstrådarna voro fastlödda (fig. 4). Af dessa plattor fästes *A* vid den nedre delen och *C* vid den öfre, medels en skruf i vertikal riktning förskjutbara delen af ett stativ. (Stafven, hvars motstånd skulle bestämmas, var vid försöken vertikalt ställd, ehuru figuren för tydlighetens skull är tecknad så, som om den varit horisontal. Stafven är af samma orsak betydligt förstorad i förhållande till den öfriga delen af apparaturen). Emellan elektrodplattorna och stafvens ändar anbragtes dentalamalgam, hvilket dock genom tillsats af kvicksilfver gjordes något mindre fast än det vanliga till plomber använda.

Ehuru kontakten mellan amalgamet och mineralstafvarna var synnerligen intim, i det att stafvarnas ändar läto amalgamera sig, och vi sålunda sökt reducera motståndet i kontakterna på det sätt, som af tidigare forskare ansetts ändamålsenligast, voro vi icke öfvertygade om att öfvergångsmotståndet kunde negligeras. Vi beslöto därför att eliminera dess inverkan genom att såga de stafvar, som förelågo till undersökning, i två delar, en längre och en kortare, samt bestämma båda delarnas motstånd för sig samt subtrahera den mindre delens motstånd med däri ingående öfvergångsmotstånd från den längre delens totala motstånd. Skillnaden mellan de uppmätta motstånden kan då anses vara värdet på motståndet hos en staf med den längd, som utgör skillnaden mellan de undersökta delarnas längder. Af hvarje staf, som undersöktes, begagnades sålunda två delar, och gjordes försöken turvis med den längre och med den kortare delen.

Vid hvarje försök sträfvade vi alltid att genom rengöring af kontaktytorna samt tillförande af blank amalgam ernå minsta möjliga ledningsmotstånd. Emedan kvicksilfver, som ingick i amalgamet, löser koppar, kunde förutses, att amalgamets konsistens och ledningsmotstånd skulle förändras något med tiden. Därför gjordes försöken med de skilda delarna af samma staf omedelbart efter hvarandra och med

något så när lika mellantider, hvarvid med den ena delen utfördes ett udda och med den andra ett jämnt antal försök. Af de till den ena och likaså af de till den andra delen hörande observationerna togs medeltalet och härifrån beräknades hvardera stafdelens ledningsmotstånd. Sålunda kunde de i dessa två motstånd ingående öfvergångsmotstånden vid elektroderna antagas vara lika stora och båda motståndens *differens* således *fri från öfvergångsmotstånd.*

Den använda, af konstantan gjorda mättråden MN (fig. 4) kalibrerades på följande sätt. Motstånden hos delarna MP och PN, då P befann sig på afstånden 100, 200, 300 . . . 900 mm från M, uppmättes med tillhjälp af en annan mättråd och en reostat enligt Wheatstone's metod. Därvid beaktades äfven motstånden i ledningarna mellan båda mättrådarna och mellan dessa och reostaten. För att de i den senare mättråden möjligen förekommande ojämnheterna i motstånden, särskildt sådana vid dess ändpunkt, så litet som möjligt skulle inverka på resultaten, valdes i reostaten alltid så stora motstånd, att glidkontakten på denna tråd vid de skilda mätningarna befann sig i närheten af trådens midt. Af dessa mätningar erhöllos för de skilda delarna MP och i medeltal för hela tråden MN följande motstånd:

MP = 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 mm;
Motst. = 1,609, 3,105, 4,613, 6,147, 7,652, 9,165, 10,691, 12,176, 13,657 ohm;
MN = 1000 mm.
Motst. = 15,236 ohm.

För kontrollering af dessa värden uppmättes äfven de längder MP och PN af samma tråd, hvilkas motstånd stodo i förhållandena 1 : 9, 2 : 8, ... 9 : 1 till hvarandra, och erhöllos enligt denna kalibreringsmetod för motstånden hos trådens skilda delar i det närmaste samma resultat som enligt den förra metoden.

Med tillhjälp af samma anordning som i fig. 4, hvarvid w ersattes af k' och k' af ett kändt reostatmotstånd, bestämdes äfven det för beräkning af w viktiga motståndet k'.

Härvid erhölls $k' = 0{,}0158$ ohm. Ledningsmotstånden k'' och K bestämdes däremot endast genom beräkning från deras längd, tjocklek och kopparns specifika motstånd, det förra till $0{,}007$ ohm och det senare till $0{,}017$ ohm.

Försök, som gjordes med två delar af en blystaf, den ena $16{,}13$ mm och den andra $3{,}53$ mm lång och båda af $2{,}44$ mm tjocklek, gåfvo för blyets specifika ledningsmotstånd för 1 m längd och 1 mm^2 genomskärningsarea värdet $k = 0{,}224$ ohm.

Observationerna med mineralstafvarna utfördes i juli 1915 vid en temperatur af omkr. 22° C. Med hvarje staf gjordes tvänne observationsserier, vid den ena serien användes i reostaten motståndet $r = 100$ ohm och i den andra $r = 75$ ohm. I hvardera serien gjordes 3 försök med den längre och 2 försök med den kortare delen af hvarje staf. Hvarje sådant försök omfattade åter 4 särskilda inställningar turvis från vänster och höger af glidkontakten P. Emedan de enskilda sammanhörande inställningarna skilde sig flera millimeter från hvarandra, aflästes endast hela antal millimeter. Som exempel anföras här observationerna med stafven N:o 1. Den längre stafdelen betecknas här med w_1, den kortare delen med w_2; den förras längd var $12{,}53$ mm, den senares $1{,}90$ mm och bådas tjocklek $2{,}00$ mm. Afläsningarna af sträckan MP (fig. 4) voro följande.

Tabell I.

Sträckan MP i mm									
Serien $r = 100$ ohm					Serien $r = 75$ ohm				
w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_1	w_2	w_1	w_2	w_1
645	168	649	165	647	503	114	496	122	515
640	164	645	167	637	502	116	501	128	518
648	174	647	173	646	499	121	501	123	506
643	159	644	161	637	503	114	503	128	514

Härifrån erhöllos, om vi låta w_1 och w_2 äfven beteckna motstånden i de båda delarna af stafven, $w_1 = 0{,}001477$ ohm och $w_2 = 0{,}000366$ ohm samt det specifika motståndet $k = 0{,}328$ ohm. Serien $r = 75$ ohm gaf för samma staf värdena $w_1 = 0{,}001483$ ohm, $w_2 = 0{,}000345$ ohm och $k = 0{,}336$ ohm.

På samma sätt bestämdes motstånden för de öfriga stafvarna. Sålunda erhöllos för den längre och den kortare stafdelens motstånd w_1 och w_2, multiplicerade med 10^6, samt det specifika motståndet k, uttryckt i ohm för 1 m längd och 1 mm² genomskärningsarea, följande värden:

Tabell II.

Stafvens nummer			1	2	2 a	3	3 a
Tjocklek i mm			2.00	2.05	2.60	2.40	2.22
Längd i mm	längre delen		12.53	13.05	12.15	16.28	11.03
	kortare delen . . .		1.90	2.75	2.11	4.03	3.48
Motstånd i ohm $\times 10^6$	w_1	$r = 100$ ohm	1477	1514	1138	1557	1884
		$r = 75$ ohm	1483	1429	1106	1572	1809
	w_2	$r = 100$ ohm	366	398	243	448	590
		$r = 75$ ohm	345	410	251	451	532
Specifika motståndet k i ohm	$r = 100$ ohm		0.328	0.358	0.473	0.410	0.663
	$r = 75$ ohm		0.336	0.326	0.452	0.414	0.655
	medeltal		0.332	0.342	0.463	0.412	0.659

Våra observationsserier tillåta oss att afgöra, i hvilken mån motstånden i elektrodernas kontakter kunnat utöfva inflytande på bestämningen af det specifika motståndet. Om vi nämligen i likhet med vissa tidigare författare negligerat dessa motstånd, så hade vi direkt ur w_1 och w_2 fått stafdelarnas specifika motstånd och härvid erhållit värdena i tabell III, där de kortare stafdelarna i flertalet fall gifvit betydligt högre värden på det specifika motståndet än de längre.

Tabell III.

Stafvens nummer		1	2	2 a	3	3 a
k i ohm	ur w_1 r = 100 ohm	0.370	0.383	0.497	0.433	0.661
	ur w_1 r = 75 ohm	0.372	0.361	0.483	0.537	0.635
	ur w_2 r = 100 ohm	0.606	0.478	0.612	0.503	0.657
	ur w_2 r = 75 ohm	0.570	0.493	0.633	0.506	0.592

Äfven ha vi försökt erhålla en uppskattning af öfvergångsmotståndens absoluta storlek vid de ofvannämnda försöken och därvid förfarit på följande sätt. Från de i tabell II upptagna värdena på w_1 och w_2 ha subtraherats de motstånd, som de skilda stafdelarna beräknats äga, då deras specifika motstånd antagits vara lika med medeltalen till de från våra samtliga metoder erhållna specifika motstånden, hvilka finnas upptagna i tabell VII. Betecknas öfvergångsmotståndet för den längre stafdelen med ω_1 och för den kortare delen med ω_2, så ha för dem sålunda funnits de i följande tabell upptagna värdena.

Tabell IV.

Öfvergångsmotstånden.

Stafvens nummer		*1*	*2*	*2 a*	*3*	*3 a*
Från längre delen $\omega_1 \times 10^6$ i ohm	Från r=100 ohm	+ 117	+ 189	+ 65	+ 64	+ 77
	Från r=75 ohm	+ 123	+ 104	+ 33	+ 79	+ 2
Från kortare delen $\omega_2 \times 10^6$ i ohm	Från r=100 ohm	+ 160	+ 119	+ 57	+ 78	+ 20
	Från r=75 ohm	+ 139	+ 131	+ 65	+ 81	− 38

Häraf framgår, att motstånden i kontakterna i flere fall torde nått värden, som utgöra betydande delar af de kortare stafdelarnas totala motstånd. Sådana kontaktmotstånd

kunna, såsom en jämförelse af värdena på k i tabellerna II och III utvisar, starkt inverka på resultaten, om tillbörlig hänsyn icke tages till desamma. Man finner sålunda, att *motstånden i kontakterna ingalunda få negligeras.*

Metod II.

Principen för vår metod *II* är den af W. Thomson angifna, tidigare beskrifna. Stafven, hvars motstånd w skulle bestämmas, var medels en ebonitarm E fästad i horisontalt läge vid ett stativ D (fig. 5). Elektroderna A och C kunde tryckas mot stafven med tillhjälp af en något fjädrande skrufmekanism.

Bielektroderna bestodo af två små omkring stafven trädda öglor af 0,1 mm tjock koppartråd, hvilka voro fästade vid tvänne c:a 20 cm långa och 0,8 mm tjocka koppartrådar. För åstadkommande af goda kontakter mellan öglorna och stafven voro de förra och likaså kontaktställena på stafven särskildt rengjorda och höllos trådarna spända medels två vikter V_1 och V_2, hvardera om 200 gr. Trådarnas andra ändar voro fästade i en reostat $r_1\, r_2$. Från denna voro ledningar anbragta till galvanoskopet G, härifrån till reostaten $R_1\, R_2$ samt från denna till mättråden $M\,N$ såsom af fig. 5 framgår. För ökande af sträckan $M\,P$:s längd var mättråden vid dessa försök af koppar. Vid observationerna slöts strömmen från batteriet B vid S och inställdes glidkontakten P så, att ingen ström gick genom galvanoskopet. Betecknas motståndet i stafven mellan biledningarna med w och motståndet af delen $M\,P$ af mättråden med a, så fås enligt denna metod för beräkning af w analogin:

$$\frac{w}{a} = \frac{r_1}{R_2} = \frac{r_2}{R_1}$$

Såsom lämpliga reostatmotstånd användes vid försöken $r_1 = r_2 = 1$ ohm och $R_1 = R_2 = 10$ ohm. Sålunda blef

$$w = 0{,}1\, a.$$

Vid mättrådens kalibrering följdes samma princip som vid mätningarna af motstånden. Härvid ersattes motståndet w i stafven med motståndet a i delen $M P$ af mättråden (fig. 5), och a ersattes af ett kändt reostatmotstånd ϱ, hvarvid kontakterna P och N sammanföllo. Här valdes $r_1 = r_2 = 1$ ohm och $R_1 = R_2 = 100$ ohm och inställdes kontakten P i sådana lägen, att genom galvanoskopet ej gick någon ström, då ϱ hade värdena 0,5 1,0, 1,5 . . . . . 4,5 ohm. Sålunda befunnos följande motstånd a och längder $M P$ af mättråden motsvara hvarandra

a =	0,005,	0,01,	0,015,	0,02,	0,025,	0,03,	0,035,	0,04,	0,045 ohm
MP =	104,0,	214,7,	324,2,	434,2,	543,9,	653,0,	763,9,	875,5,	984,8 mm.

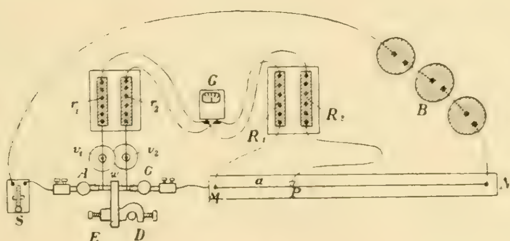


Fig. 5.

Observationerna enligt denna metod gjordes i september 1915 vid en temperatur af omkr. 18 °C. Först utfördes försök med en blystaf af 2,40 mm tjocklek och ett afstånd af 43,6 mm mellan bielektroderna. Härifrån beräknades det specifika ledningsmotståndet k för bly till 0,209 ohm. Detta värde är betydligt mindre än det med den föregående metoden för bly erhållna. Sannolikt hade de olika stafvarna faktiskt något olika specifikt motstånd, då de ej voro gjorda af samma blystycke och då ju motståndet äfven hos rent bly ej är fullt konstant, och dessutom redan små föroreningar härvid ha en betydlig verkan.

Med den längre delen af hvarje mineralstaf gjordes 10 inställningar af kontakten P, 5 med ett afstånd och 5 med ett annat afstånd mellan bielektroderna. Dessa afstånd

beteckna vi med l_1 och l_2. Öfverensstämmelsen mellan observationerna i samma serie var tämligen lika för alla stafvar. För stafven N:o 1 voro afläsningarna af sträckan *M P* följande:

$l_1 = 10{,}5$ mm.	$l_2 = 9{,}6$ mm.
251 mm	229 mm
253	232
252	238
246	233
250	234

Från medeltalet af den förra serien erhölls för motståndet mellan bielektroderna värdet $w = 0{,}001163$ ohm och ur den senare seriens medeltal $w = 0{,}001085$ ohm. Från dessa värden på w beräknades åter det specifika motståndet till resp. $k = 0{,}348$ ohm och $k = 0{,}355$ ohm.

De på samma sätt för samtliga stafvar erhållna värdena på det specifika motståndet k äro:

Tabell V.

Stafvens nummer	1	2	2 a	3	3 a
l_1 i mm	10.5	9.9	9.3	12.3	9.0
k i ohm	0.348	0.331	0.481	0.402	0.629
l_2 i mm	9.6	11.3	10.4	8.5	7.0
k i ohm	0.355	0.339	0.478	0.440	0.608
Madeltal af k	0.351	0.335	0.479	0.421	0.618

Den största differensen mellan värdena på k hör till stafven N:o 3, den näststörsta till stafven N:o 3 a. Men då den största skilnaden l_1—l_2 äfven hör till stafven N:o 3 och den näststörsta till stafven N:o 3 *a*, så är det ganska sannolikt, att variationerna i värdet på k för dessa stafvar hufvudsakligen bero af inhomogenitet hos materialet.

———

Metod III.

I metod II måste biledningarna innehålla vissa motstånd r_1, r_2, R_1, R_2, hvilka naturligtvis försvaga de genom dessa ledningar gående strömmarna och sålunda minska galvanoskopets känslighet. Denna olägenhet förekommer ej i den 3:dje af oss använda metoden. Dessutom behöfves här ej någon mättråd, hvars kalibrering med därtill hörande uträkningar sålunda äfven bortfalla.

Metoden är en kombination af den Thomson-Matthiessen'ska principen att till mätning uttaga ström genom på försöksstafven applicerade bielektroder och en metod att bestämma motstånd genom att mäta styrkan af en genom försökskroppen gående ström och strömstyrkan i en från dess båda ändar utgående ledning, hvilken metod finnes omnämnd i *Kohlrausch*, Leitfaden der praktischen Physik. 7 Aufl. Leipzig 1892, sid. 283.

Apparaternas anordning i denna metod framgår af fig. 6. Från ett ackumulatorbatteri *B* leddes en elektrisk ström genom stafvarna *A*, *w* och *C* samt en reostat *R* och en strömslutare *S* till en ampèremeter *M* och från denna tillbaka till batteriet *B*. Elektroderna *A* och *C* pressades liksom vid metod II af en skruf mot stafven *w*. Vid denna staf voro anbragta två bielektroder, hvilka bestodo af tvänne tunna i en ebonitskifva *a* fästade kopparskifvor. Skifvan *a* uppbars af en metallbygel *b*, som medels en arm *E* var fästad vid ett stativ *D*. Med tillhjälp af en i bygeln befintlig skruf *s* och en ebonitskifva *c* trycktes stafven *w* i horisontalt läge mot två små urtagningar i kopparskifvorna (bifiguren i fig. 6).

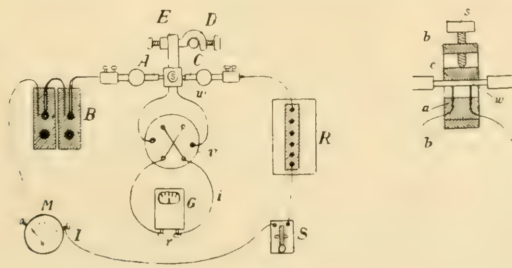


Fig. 6.

Dessa sistnämnda utgjorde elektroderna i en biledning, i hvilken funnos en strömvändare v och ett galvanoskop G. De mellan stafven w och bielektroderna förekommande kontaktmotstånden kunde i förhållande till galvanoskopets motstånd anses negligerbart små.

Enligt denna metod mätes strömmens styrka i hufvudledningen med ampèremetern M och i biledningen med galvanoskopet G. Är den förra strömstyrkan I och den senare i, så har strömmens intensitet i den mellan bielektroderna belägna delen af den undersökta stafven värdet $I—i$. Och betecknas motståndet i denna del af stafven likasom tidigare med w samt motståndet i biledningen med r, så fås enligt lagen för strömförgreningar för beräkning af w analogin

$$\frac{w}{r} = \frac{i}{I-i}$$

Vid våra mätningar blef i så litet, att $I—i$ kunde ersättas med I, hvarför w beräknades från formeln

$$w = \frac{i}{I} r.$$

På det använda galvanoskopet finnes angifvet, att i detsamma ett utslag af 1 skaldel motsvarar en strömstyrka af $6{,}9 \cdot 10^{-6}$ amp. och att dess motstånd utgör 177 ohm. För säkerhets skull kontrollerades den förra uppgiften genom att galvanoskopet jämfördes med en precisionsampèremeter, hvarvid dessa apparater insattes parallellt med hvarandra i en strömkrets. Sålunda erhölls, att 1 skaldel i galvanoskopet motsvarar $7{,}02 \cdot 10^{-6}$ amp. Likaså uppmättes detta instruments motstånd med en Wheatstone's brygga och befanns vara 175 ohm. Äfven jämfördes den använda ampèremetern med precisionsampèremetern, och bestämdes härvid den förras korrektion till —0,01 amp.

Afståndet mellan bielektroderna var 7,70 mm.

Mätningarna enligt denna metod utfördes i november 1915 vid ungefär 16,5° C. Försök, som gjordes med samma

blystaf, som användts i metod II, gåfvo för blyets specifika motstånd värdet $k = 0{,}210$ ohm. Härvid begagnades dock som bielektroder två fina koppartrådar, hvilka voro fästade vid blystafven på ett afstånd af 42,8 mm från hvarandra. Förberedande försök med mineralstafvarna ådagalade, att betydande förändringar i trycket mellan stafvarna och elektroderna A och C samt mellan stafvarna och bielektroderna kunde företagas, utan att mätinstrumentens utslag däraf påverkades. Äfven visade det sig, att vid skilda försök med samma strömstyrka i hufvudledningen alltid erhölls samma utslag i galvanoskopet. Därför antecknades för hvarje staf och hvarje värde på I endast två utslag i galvanoskopet, det ena åt vänster det andra åt höger. Dessa observationer gjordes med 3 olika strömstyrkor motsvarande 3 olika reostatmotstånd R. För stafven N:o I voro afläsningarna följande:

$R = 1{,}5$ ohm. { I = 2,41, 2,40 amp.; Galvan. = 1,55°, 1,70°

$R = 1{,}7$ » { I = 2,15, 2,15 amp.; Galvan. = 1,35°, 1,55°

$R = 2$ » { I = 1,85, 1,85 amp.; Galvan. = 1,20°, 1,30°

Från medeltalen af de sammanhörande värdena i dessa observationer beräknades för denna stafs specifika motstånd k följande värden 0,340, 0,337, och 0,341 ohm.

De för samtliga stafvar erhållna värdena på k äro följande:

Tabell VI.

Stafvens nummer	1	2	2a	3	3a
k från $R = 1{,}5$ ohm . .	0,340	0,325	0,452	0,411	0,622
k „ $R = 1{,}7$ ohm . .	0,337	0,321	0,464	0,400	0,618
k „ $R = 2$ ohm . . .	0,341	0,335	0,477	0,421	0,637
Medeltal af k	0,339	0,327	0,464	0,411	0,626

Skillnaden mellan de till samma staf hörande värdena på *k* är här af samma storleksordning som vid de två föregående metoderna. Och dock användes vid de senare försöken ett galvanoskop, hvars känslighet vid en viss potentialdifferens mellan bielektroderna endast var omkr. $\frac{4}{10}$ af känsligheten vid samma potentialdifferens hos det vid de föregående försöksserierna använda galvanoskopet.

Resultaten.

För öfversigts skull upptages här en sammanställning af de med de skilda metoderna och stafvarna erhållna medeltalen för det specifika motståndet *k*, uttryckt i ohm.

Tabell VII.

Stafvens material	Whitneyit			Algodonit	
	naturlig		uppsmält	naturlig	uppsmält
Stafvens nummer	1	2	2 a	3	3 a
k enl. metod I	0,332	0,342	0,463	0,412	0,659
k enl. metod II	0,351	0,335	0,479	0,421	0,618
k enl. metod III	0,339	0,327	0,464	0,411	0,626
Medeltal af *k* ur I, II, III	0,341	0,335	0,469	0,415	0,634

Af denna sammanställning framgår, att värdena på *k* för stafvarna N:o 1 och 2, hvilka äro af samma slag, tämligen väl öfverensstämma med hvarandra. Äfven synes tydligt af ofvanstående tabell, att det uppsmälta materialet för båda mineralen har ett så mycket större ledningsmotstånd än det motsvarande ursprungliga, att det måste anses vara af en annan natur, såsom på sid. 3 och 4 redan framhållits.

Af de tre metoder, som vi begagnat vid dessa undersökningar, är den första den omständligaste både med afseende å observationerna och uträkningarna, och äfven

torde den vara den minst noggranna. Emellertid har denna metod framför de två senare fördelen af att kunna användas äfven för sådana material, af hvilka det ej är möjligt att förfärdiga stafvar, utan endast skifvor af olika tjocklek. För stafformigt material däremot är metod III den enklaste både till princip och användning och torde sannolikt äfven vara den säkraste. Med en precisionsampèremeter i hufvudledningen och en känslig galvanometer i biledningen bör denna metod kunna gifva synnerligen noggranna resultat.

Kort öfversikt af sulfid-arsenidmineralens elektriska ledningsförmåga.

Medan största delen af mineralen, såsom alla silikat och andra salter äfvensom flertalet oxider äro isolatorer eller mycket dåliga ledare äro många sulfid- och arsenidmineral likasom motsvarande selen-, tellur- och antimonföreningar goda ledare för elektricitet om också icke så goda ledare som flertalet gedigna metaller.

Metalloidernas sulfider äro dock dåliga ledare. Så äro realgar, AsS, och auripiment, As_2S_3, isolatorer, medan molybdänglans, MoS_2 och antimonglans, Sb_2S_3, hafva så svag ledningsförmåga, att de af en del autorer blifvit förda till isolatorerna. Vismutmineralen vismutglans, Bi_2S_3, guanajuatit, Bi_2Se_3, och tetradymit $Bi_2\,Te_3Bi_2Se_3$ uppgifvas dock af Beijerinck[8] vara undantag och äga en större ledningsförmåga. Jaeger[21] har för några år sedan gjort den intressanta upptäckten, att antimonglansens ledningsförmåga påverkas af ljuset på samma sätt som selenets och t. o. m. betydligt starkare. Martin[24] mätte mineralets specifika motstånd parallelt med kristallernas vertikalaxel till $k = 3{,}6 \,.\, 10^{11}$ vid 17,2°, medan Planck[26] iakttog förhållandet mellan det specifika motståndet i olika riktningar och fann att om sp. motståndet i b-axelns riktning sättes lika med 1 så är motståndet i a-axelns riktning $= \frac{1}{29}$ och i c-axelns riktning $= \frac{1}{14700}$. Han uppskattar motståndet i b-axelns riktning till $3{,}3 \,.\, 10^{14}$. Molybdänglansens specifika

motstånd uppges (år 1914) af Koenigsberger[18c] efter Eyth till k = 1,65 . 10^4.

Bland de *metallsulfidmineral*, som höra till *den basiska afdelningen*, befinna sig dyscrasit, $Ag_9\,Sb$, en mycket god ledare, och likaså den genom föreliggande undersökning kända algodoniten, $Cu_6\,As$, med k = 0,415 vid rumtemperatur.

Monosulfidernas mineralgrupper förhålla sig rätt olika i afseende å den elektriska ledningsförmågan.

Blyglansgruppens mineral äro samtliga goda ledare för så vidt de i detta hänseende blifvit undersökta. Enligt Beijerinck[8] har dock den till denna grupp hörande reguljära silfversulfiden, argentiten, $Ag_2\,S$, en mindre ledningsförmåga än silfversulfidens rombiska modifikation, akantit, som hör till följande mineralgrupp. Blyglansen är det enda af sin grupps mineral, hvars specifika motstånd blifvit noggrannt uppmätt. Detta mineral har studerats af flera forskare, hvilkas resultat finnas sammanställda i följande tabell:

1902	van Aubel[17]	k = 2,88 vid 20° — — — — gjuten stång.
1902	Guinchant[16]	k = 2,98 vid 0° — — artificiell smältprodukt.
1906	Koenigsberger och Reichenheim[19]	k = 26,5 vid 18° — — blyglans från Val Strim Schweiz.
1911	Streintz o. Wellik[13]	k = 250 — — blyglans fr. Meuthead. Cumberland.
1913	Wesely[25]	k = 22,8 vid 10° — — — blyglans fr. Meuthead.

Det är möjligt, att den blysulfid, som van Aubel och Guinchant undersökt, är en annan modifikation än det naturliga mineralet och att dessa forskares låga värden på det specifika motståndet härigenom kunna förklaras såsom redan Koenigsberger[18] förmodar.

Kopparglansgruppens mineral äro också mycket goda ledare. Den rombiska kopparglansen Cu_2S, är bättre ledare

än denna sulfids reguljära modifikation i likhet med hvad förhållandet är mellan silfversulfidens båda motsvarande modifikationer.

Flere af zinkbländegruppens mineral äro icke ledare. Sålunda äro zinkblände, *ZnS*, i ren form, och manganblände, *MnS*, isolatorer. Andra af gruppens mineral såsom onofrit, *Hg*(*SSe*), tiemannit, *HgSe*, coloradoit, *HgTe*, och metacinnabarit, HgS, skola vara ledande. Troilit, *Fe S*, tyckes kunna uppträda i ledande och i isolerande varieteter (Cohen[10], Beijerinck[8]).

Zinnober-wurtzit-millerit-gruppen omfattar likasom föregående grupp mineral af olika ledningsförmåga. Zinnober, *HgS*, är i motsats till det nyss nämnda mineralet med samma sammansättning, metacinnabarit, isolerande. Wurtzit, *ZnS*, zinksulfidens hexagonala modifikation, har tydlig ledningsförmåga i motsats till detta ämnes reguljära modifikation, zinkblände. Greenockit, *CdS*, har svag ledningsförmåga medan nickelmineralen millerit, *NiS*, nickelin, *NiAs*, och breithauptit, *NiSb*, äro utmärkta ledare likasom kopparsulfiden *CuS*, covellin.

Magnetkisen är en god ledare, sålunda är enligt Koenigsberger och Schilling[20], specifika motståndet om strömmen går parallelt med hufvudaxeln $k = 5{,}55$ vid 18° och i den därimot vinkelräta riktningen $k = 4{,}23$ vid 19°.

De undersökta af de s. k. *intermediära sulfiderna*, bornit, Cu_3FeS_3, kopparkis, $CuFeS_2$, och linnéit, Cu_3S_4, äro goda ledare.

Disulfiderna äro för det mesta goda ledare.

Inom pyritgruppen finnes ett enda mineral som räknas till isolatorerna nämligen hauerit, MnS_2. Alla de öfriga hafva en ledningsförmåga af ungefär samma storleksordning som pyrit. Sistnämnda mineral är noggrannt undersökt, såsom af följande tabell[1]) framgår:

---

[1]) Flere tidigare bestämningar af Abt[9], van Aubel[17], Koenigsberger och Reichenheim[19] samt Streintz och Wellik[13] m. fl. gåfvo högre värden på *k*, antagligen äro dock de här anförda värdena de riktigare.

År 1911	fann	B e c k m a n[23]	$k=29{,}4$	för	pyrit	från	Gellivara
» 1913	»	W e s e l y[25]	$k=24{,}7$	»	»	»	»
» »	»	»	$k=77{,}5$	»	»	»	» Rio på Elba.

Markasitgruppens mineral äro samtliga ledande, om än deras ledningsförmåga genomgående synes vara lägre än de motsvarande reguljära modifikationernas. Så fann W e s e l y[25] $k = 16770$ vid rumtemperatur hos markasit från Leitmeritz i Böhmen.

Oxysulfiderna äro icke ledande.

De talrika *sulfosalt-mineralen* äro isolatorer eller mycket svaga ledare, hvilkas ledningsförmåga beror på ledande föroreningar.

En fråga som särskildt under de senaste åren tillvunnit sig fysikernas intresse är frågan om arten af den elektriska ledningen hos sådana ledare som de ledande sulfidmineralen. Man skiljer som bekant mellan elektronledning eller metallisk ledning, då öfverföringen af elektricitet sker utan märkbara förändringar i ledarens sammansättning och elektrolytisk ledning, som är förenad med en sönderdelning eller elektrolys. Osäkerhet har länge rådt därom, till hvilket af dessa slag sulfidmineralens ledning hör.

Tidigare har en del sulfidmineral tillskrifvits elektrolytisk ledning och kände man sig så mycket mera öfvertygad härom som ledningsförmågan hos dessa mineral ökas vid temperatur-stegring likasom de äkta elektrolyternas, medan metallernas ledningsförmåga aftager vid stigande temperatur. I ett nytt skede kom denna fråga genom K o e n i g s b e r g e r s[18] meddelande af år 1903, att hos pyrit och blyglans ledningsförmågan ägde ett maximum och att densamma sålunda vid lägre temperaturer steg med temperaturen, medan den åter vid temperaturer öfver den maximala punkten kunde falla vid ytterligare ökning af temperaturen. En från flere forskares sida igångsatt revision af frågan om arten af mineralens ledningsförmåga resulterade i antagandet att de flesta för elektrolytiskt ledande hållna fasta ämnena ägde elektronledning likasom metallerna, ehuru ledningsförmågans tem-

peraturkoefficient hade annat förtecken. Ej ens ledningen i nernstlampans lyskropp anses af K o e n i g s b e r g e r[18 c] (1914) vara elektrolytisk.

Redan den bristfälliga kunskap om den här studerade mineralklassens elektriska ledningsförmåga, som man nu förfogar öfver, kan vara till nytta vid bestämningen af dess mineral. De vid författarnas undersökningar använda apparaturerna torde också lätt kunna gifvas en för det mineralogiska laboratoriet lämplig form. Medan den specifika vikten hittills varit den enda fysikaliska egenskap hos ifrågavarande mineralarter, som i det mineralogiska laboratoriet tillåtit en noggrann mätning och kunnat uttryckas i precisa numeriska värden, skulle det nu blifva möjligt att lätt och säkert bestämma en egenskap till. Fördelarna för den determinativa mineralogin äro påtagliga.

Men också flera problem af geologiskt och minerogenetiskt intresse äro beroende af frågan om mineralens elektriska ledningsförmåga så t. ex. fördelningen af ädelmetallhalten på malmkroppar af olika art såsom på zinkblände- och blyglans-partier i malmers cementationszoner (för så vidt denna står i samband med galvanisk utfällning) och den ofta iakttagna anrikningen af malmmineral i gångar, där dessa öfvertvära äldre malmgångar eller skikt af elektriskt ledande substanser.

Summary.

The authors have determined the electric resistance of some basic arsenides of copper. As they found the methods used by the majority of earlier investigators of minerals not satisfactory, they tried different ways to avoid the influence of the resistance at the contacts between the minerals and the electrodes: — 1o. The sample, a turned rod about 2 mm in diameter and 20 mm in length, was divided in to two parts, the shorter being about 3 mm in length. The resistance of the parts was determined and the difference between the measured values was regarded as the resistance of a rod with a length equal to the difference between the lengths of the parts.

The specific resistance was calculated from the differences. — 2o. The resistance was determined not between the electrodes, which carried the main circuit to the ends of the mineral-rod, but between secondary electrodes, parasitic electrodes, and measured according to the method of the double bridge of Thomson (Lord Kelvin). — 3o. With the aid of parasitic electrodes a secondary circuit was formed between two points on the rod some distance from the main electrodes at the ends of the rod. The strength of this current and that of the main current were measured and the resistance between the two points on the rod calculated. — All three methods gave good results as stated in Table VII page 22. — The resistance in the contacts between the ends of the mineral-rod and the amalgamated copper electrodes of the main circuit were estimated (Table IV page 15) and found to be nearly equal to the resistance of the shorter (2—3 mm) rods; it is thus by no means to be overlooked. — The specific resistance of the natural arsenides whitneyite Cu_9As, and algodonite, $Cu_6 As$ are much smaller than the resistance of the molten and solidified materials. The difference is very great and therefore it can safely be assumed that the molten material has a different mineralogical composition. — The exact determination of the electric conductivity of minerals, especially the ore minerals, may be of more use for mineralogy and geology than has hitherto been supposed.

Litteratur.

1. H e i d m a n n. Gilberts Annalen **21.** 85. 1805.
2. R i t t e r. Gehlens Journal **6.** 558. 1808. Citeradt efter *v. Kobell* Geschichte der Mineralogie 1650—1860. München 1864.
3. P e l l e t i e r. Dissertation Paris 1812. Ref. i Gilberts Annalen **46.** 198. 1814.
4. v. K o b e l l. Erdmanns Journal **50.** 1850. Cit. som 2.
5. M a t t h i e s s e n. Ann. der Physik u. Chemie **100.** 177. 1857; **103.** 428. 1858; **110.** 190. 1860; **112.** 353. 1861 etc.
6. M a t t h i e s s e n o. H o c k i n. Citeras i N:o 31. sid. 30.
7. B ä c k s t r ö m. Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. Stockholm **1887.** 343.
—»— Öfv. Sv. Vet. Akad. Förh. Stockholm **1888.** 533.
8. B e i j e r i n c k. Neues Jahrb. für Mineralogie etc. Beil. Bd. **11.** 403. 1897.
9. A b t. Ann. der Physik u. Chemie **62.** 474. 1897.
10. C o h e n. Ann. Naturhist. Hofmus. Wien. **13.** 58. 1898.
11. R i e t s c h. Ann. der Physik **3.** 403. 1900.
12. S t r e i n t z. Ann. der Physik **3.** 1. 1900.
12 a. » » » » **9.** 354. 1902 etc.
13. S t r e i n t z u. W e l l i k. Phys. Zeitschr. **12.** 846. 1911.
14. S t r e i n t z u. W e s e l y. Phys. Zeitschr. **14.** 489. 1913.
15. S c h u l z e. Ann. der Physik. **9.** 535. 1902.
16. G u i n c h a n t. C. r. **134.** 1224. 1902.
17. v a n A u b e l. C. r. **135.** 734. 1902.
18 a. K o e n i g s b e r g e r. Phys. Zeitschr. **4.** 495. 1903.
18 b. » Jahrb. d. Radiakt. Elektronik. **4.** 158. 1907.
18 c. » Jahrb. d. Radiakt. **11.** 84. 1914.
19. K o e n i g s b e r g e r u. R e i c h e n h e i m. Phys. Zeitschr. **7.** 570. 1906.
20. K o e n i g s b e r g e r u. S c h i l l i n g. Ann. der Physik **32.** 180. 1910.
21. J æ g e r. Zeitschr. für Krystallographie etc. **44.** 45. 1908.
22. G u e r t l e r. Jahrbuch d. Radioakt. u. Elektronik. **5.** 17. 1908.

23. Beckman. Dissertation. Upsala. 1911.
24. Martin. Phys. Zeitschr. **12.** 41. 1911.
25. Wesely. Phys. Zeitschr. **14.** 489. 1913.
26. Planck. Diss. Göttingen. 1913. Ref. Ann. d. Physik Beil. Bd. **38.** 17. 1914.
27. Dana. Textbook of Mineralogy. New York 1904.
28. Miers. Mineralogy. London. 1902.
29. Tschermak. Lehrbuch der Mineralogie. 7:te uppl. utgifven af Becke. Wien 1915.
30. Klockmann. Lehrbuch der Mineralogie. 5:te o. 6:tte uppl. Stuttgart 1912.
31. Müller-Pouillet. Lehrbuch der Physik und Meteorologie. IV. 1. § 138.
32. Winkelmann. Handbuch der Physik. Zweite Auflage. IV. 327.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 22.

Direkt pulsregistrering

af

Carl Tigerstedt.

(Från Fysiologiska institutet vid Helsingfors Universitet.)

Mot de metoder, som hittills kommit till användning vid registreringen af de i artererna uppträdande pulsatoriska tryckvariationerna, kunna en hel del anmärkningar göras. De registrerande systemen hafva oftast varit allt annat än tillförlitliga, och äfven i de fall, där pulsregistreringen skett med så exakta apparater som den af Frank konstruerade spegelmanometern med svängningstalet 180, är det icke absolut uteslutet, att en del af de i kärlet uppträdande tryckvariationerna reproducerats i mer eller mindre deformerad gestalt, då vi ju a priori ingalunda med bestämdhet kunna antaga, att de i den centrala pulskurvan uppträdande superponerade vågornas (Anfangsschwingungen och Nachschwingungen) svängningstal är väsentligt lägre än manometerns.

Vidare har i de flesta fall genom det sätt, på hvilket det registrerande systemet ställts i förening med respektive kärl, en ny faktor tillkommit, som i större eller mindre grad kunnat påverka resultatet. Då sålunda registreringen skett medelst en i förening med en ändstäld kanyl stående manometer, har kärlets perifera del jämte dess förgreningar uteslutits och sålunda här under normala förhållanden uppträdande,

pulsen påverkande processer eliminerats, samtidigt med att kärlbanan vid inbindningsstället blifvit komprimerad. Å detta ställe måste vågreflexioner uppträda, hvilka i sin tur i större eller mindre grad påverka den af manometern skrifna kurvan.

Den pulskurva, som erhålles medelst en i förening med carotis stående manometer är således icke en ren aortakurva, och detta gäller a fortiori, då vi betänka, att aortapulsen vid sin passage genom den centrala carotisstumpen säkerligen i viss mån förändrats.

Det enda riktiga sätt att förena en manometer med det kärl, hvars puls skall undersökas, vore därför att göra det under förmedling af en sidoställd kanyl, som införes direkt genom kärlväggen. Men en sådan kanyl kan endast ställas i förening med rätt stora kärl, ty kanylens diameter måste med hänsyn till det registrerande systemets svängningstal alltid vara rätt betydande. Denna svårighet kan visserligen kringgås genom användandet af en T:formig kanyl, hvars opariga del står i förening med manometern, och hvars pariga delar äro införda i det afskurna kärlets centrala och perifera stumpar. Men i begge fallen är en förändring af pulsvågen genom kanylens inbindning ingalunda utesluten, och dessutom är det nog förenadt med rätt stora svårigheter att inbinda en T:kanyl, utan att något litet luft kvarblir i densamma.

I de fall åter, där det tryckupptagande instrumentet placerats direkt eller indirekt emot kärlväggen, hafva visserligen nackdelarna af kanylinförandet aflägsnats, men å andra sidan hafva de registrerande systemen i de flesta fall varit mycket ofullkomliga, eller har i de fall, där den mänskliga pulsen registrerats med tillräckligt exakta instrument, det faktum, att huden legat emellan arteren och upptagningsapparaten, gifvetvis åstadkommit en dämpning, hvilken antagligen i viss mån fördärfvat kurvans detaljer.

Sist och slutligen må ännu framhållas, att hittills ingen metod publicerats, medelst hvilken man kan erhålla ens någotsånär riktiga pulskurvor från kärl af ringa diameter t. ex. från sådana som kaninens mesenterialkärl.

För att kunna genomföra en fullständigt *exakt* undersökning af pulsen inom olika kärlområden synas mig sålunda de existerande metoderna icke vara tillfyllest, och har jag därför sökt utbilda en metod, medelst hvilken den å ett visst ställe af ett fullkomligt intakt kärl uppträdande pulsvågen utan användning af några egentliga massor kunde registreras.

Efter en del fruktlösa försök har jag i juni 1914 utbildat en metod, som i hufvudsak motsvarar ofvannämnda fordringar.

Denna metod grundar sig på det faktum, att artererna, såsom varande rör med synnerligen högt utvecklad elasticitet, vid hvarje i deras inre uppträdande tryckvariation böra uppvisa en i samma riktning gående diameterförändring. Det är visserligen sant, att en kontraktion eller dilatation af kärlväggens muskulatur kan åstadkomma en diameterförändring, som går i rakt motsatt riktning till den i kärlets inre uppträdande tryckförändringen, men dessa aktiva förändringar af kärlets diameter ske i allmänhet så långsamt, att de icke kunna åstadkomma någon deformation af pulskurvan, och om, såsom ju mycket möjligt är, artererna besitta förmågan af en aktiv rhytmisk verksamhet [1]) [2]), så är väl densamma å hvarje enskild artersträcka af så pass ringa omfång och dessutom så pass långsamt förlöpande, att inga egentliga misstydningar häraf böra kunna uppstå.

Likväl måste erkännas, att en arters genom pulsen åstadkomna volymförändringar, hvilka förändringar jag för större enkelhets skull vill beteckna såsom volympulsar, ingalunda förlöpa fullt parallelt med tryckförändringarna i kärlets inre, ty kärlväggens elasticitetskoefficient växlar ju med olika belastning och antagligen äfven vid olika grad af kärlkontraktion. Det kan därför inträffa att volympulsen endast är af ringa omfång i fall, där den pulsatoriska tryckvariationen är betydande, och tvärtom, och det är ju äfven antagligt att mycket svaga tryckvariationer icke alltid ge sig tillkänna å volymkurvan. Men detta gäller äfven i de fall

---

[1]) Hürthle, Skand. Arch. f. Physiol. XXIX. S. 100. 1913.
[2]) C. Tigerstedt, ibid. XXVIII. S. 433. 1913.

då tryckvariationerna registreras under användning af manometrar, dessa må vara hur utmärkta som helst.

Dessa omständigheter nedsätta i viss mån min metods värde, ty densamma kan naturligtvis icke användas då det gäller att qvantitativt bestämma de i kärlhålan uppträdande tryckvariationerna, men frågan härom är af endast underordnadt intresse, sedan man under användande af goda manometrar lyckats erhålla relativt exakta värden för dessa variationer. Det som för närvarande är af största intresse vis-à-vis pulsen, är frågan om dess exakta form i olika kärlgebit och den i sammanhang härmed stående frågan om orsaken till pulskurvans detaljer, och dessa båda frågor kunna medelst den här nedan beskrifna metoden undersökas med en exakthet, som måste betraktas såsom i möjligaste grad absolut, och som i detta afseende lämnar alla tidigare använda metoder långt bakom sig.

Redan för ett par år sedan sökte jag att förmedelst den till Franks manometer hörande spegelhäfstången registrera de pulsatoriska volymvariationerna hos kaninens carotis [3]). De sålunda erhållna volympulsarna fyllde fullständigt sitt ändamål att markera tidpunkten för hvarje enskild puls, och å en del af dem kunde pulskurvans samtliga finare detaljer konstateras.

Denna metod synes mig likväl icke fullt tillfyllestgörande vid studiet af pulsen, ty spegelhäfstången besitter en viss massa och ett, om ock högt svängningstal, hvarigenom kurvan i en viss grad kan deformeras.

Det enda fullt riktiga sätt att registrera volympulsen synes mig vara det, att under mikroskopisk projektion kasta kärlskuggan direkt in i registreringsapparaten. Detta stöter likväl på den svårigheten, att vid den starka förstoring, som måste användas (för kaninens carotis 400 : 1), bilden aldrig blir tillräckligt skarp.

Denna svårighet lyckades jag likväl öfvervinna genom att å kärlet i dess längdriktning placera en glassträng om cirka 2 millimeters längd och 0,01 à 0,005 millimeters diameter.

---

3) C. Tigerstedt, Skand. Arch. f. Physiol. XXVIII. S. 433. 1913.

Denna ytterst fina sträng, som ju praktiskt taget saknar massa, adhererar vid den något fuktiga kärlväggen, och utför exakt alla underlagets rörelser. Då kärlet fripreparerats från omgifvande väfnader är dess yta väl aldrig fullt jämn, och häraf följer, att glassträngen oftast under någon del af sitt förlopp kommer att ligga någon eller några hundradedels millimeter upplyftad från kärlväggen. Den sålunda upplyftade sträckan och dess rörelser kunna nu utan allt för stor svårighet registreras under mikroskopisk projektion vid en förstoring af ända till 1 : 500.

Vid den starka förstoring, som i allmänhet kommit till användning vid mina försök, blir strängens skugga rätt bred. För att erhålla smalare kurvor tillverkade jag strängar med en diameter mindre än 0,005 m. m., men det visade sig vara förenadt med mycket stora svårigheter att placera dem i riktigt läge på kärlet, hvarför jag numera nöjer mig med strängar af redan angifna dimensioner. Är strängen skarpt inställd, bildas genom ljusbrytningen i densamma i skuggans midt en skarpt belyst zon, hvilken å den fotografiska filmen åstadkommer en mycket smal kurva, å hvilken äfven de finaste detaljer tydligt kunna urskiljas.

Den af mig använda försöksanordningen blir sålunda följande (jfr. bild 1).

Å ett stadigt bord är en optisk bänk (b) fastskrufvad så att dess öfre rand befinner sig cirka 20 cm. öfver bordets yta. På denna bänk befinner sig båglampan a, belysningslinserna (c och c′) samt tvänne kylkärl (d och d′). En annan optisk bänk (b′) uppbär projektionsmikroskopet. Mellan de båda bänkarna är ett afstånd om cirka 40 cm. Här befinner sig ett med tre skrufbara fötter försedt och sålunda i vertikal riktning rörligt bord (f), å hvilket operationsbrädan kan fastskrufvas. I denna bräda finnes infälld en omkring en cm. tjock messingsskifva, vid hvilken resp. arter uppbärande stativ kan fixeras. Dessa stativ äro af olika form allt efter de kärl, de äro afsedda för, men gemensamt för dem alla är, att de äro synnerligen durabelt byggda, detta för att utesluta hvarje skakning. Det å bilden synliga arterstativet (g) är afsedt för kaninens carotis.

För att icke vara tvungen att placera glassträngen i ett plan, som är vinkelrätt mot registrerapparatens spaltplan, använder jag i förening med projektionsokularet ett af Garten för stränggalvanometern konstrueradt prisma (h).

Registreringen sker under användning af Franks fotografiska registreringsapparat. Under registreringen måste den konstgjorda andningen vara afbruten, alldenstund densamma eljest lätt skulle gifva upphof till allehanda darrningar, genom hvilka kurvan i större eller mindre grad skulle vanställas.

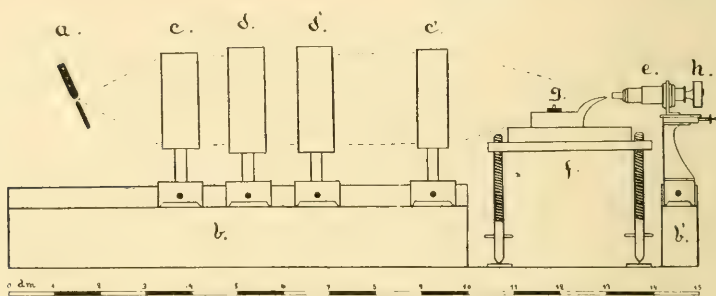


Fig. 1. Försöksanordning vid direkt pulsregistrering.

a) båglampa.
b och b') optisk bänk.
c och c') belysningslins.
d och d') kylkärl.
e) mikroskop.
f) stativ för operationsbrädan.
g) kärlstativ.
h) Gartens prisma.

Följande bilder visa typiska volympulsar från kaninens carotis. Å desamma framträda alla tidigare bekanta detaljer i den centrala pulskurvan, men här för första gången i fullt exakt gestalt. Kurvorna läsas från höger till venster.

Anmärkningsvärdt är att å pulsarna i fig. 3 tre tydliga »Nachschwingungen» framträda. Dessas svängningstal är 96 pro sek. »Nachschwingungen» å fig. 2 hafva ett svängningstal, som endast uppgår till cirka 55 pro sek.; i detta fall kunna endast tvänne tydliga på hvarandra följande svängningar konstateras. I en del kurvor är de superponerade vågornas

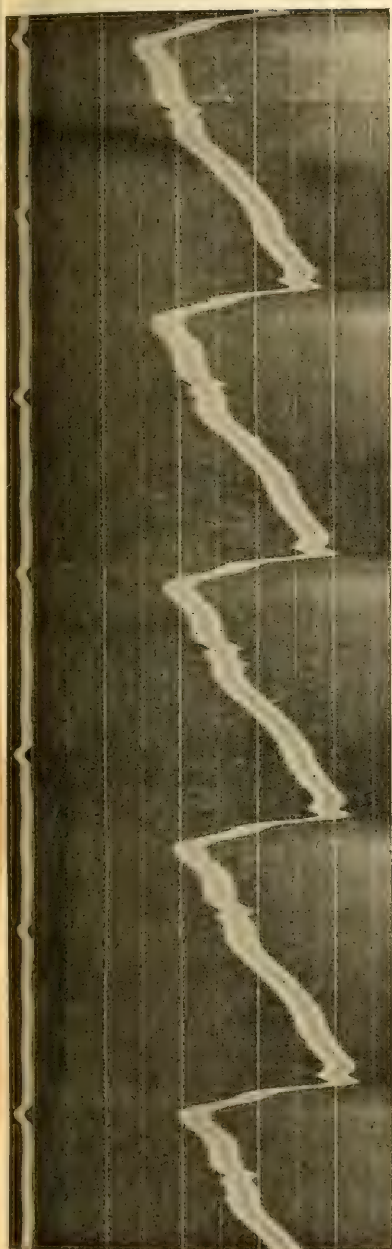


Fig. 2.

Fig. 3.

svängningstal ännu något högre än i här anförda exempel, och i en del fall hafva äfven lägre svängningstal kunnat iakttagas. Öfverhufvudtaget växlar svängningstalet högst betydligt såväl hos olika individer som hos ett och samma djur från det ena ögonblicket till det andra. Vid kärlkontraktion är det högt, vid kärldilatation åter lågt.

Helsingfors den 10 dec. 1914.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 23.

On the influence of electrolytes on the diffusion of non-electrolytes.

By

L. W. Öholm.

In a previous work [1]) the author has presented the results of an investigation concerning the influence of non-electrolytes on the diffusion and electric conductivity of electrolytes. The measurements which simultaneously were carried out as to the viscosity of these water solutions, containing electrolytes and non-electrolytes, considerably helped to explain the course of both the diffusion and the conductivity. Each appeard to depend not only on the quantities of the substanses in the solution but also on the nature of the electrolytes and non-electrolytes.

The determinations of the viscosity showed that of the salts in question *KCl*, added to a solution containing a non-electrolyte, for instance cane sugar or glycerine, always lessened the inner friction. *LiCl* had a contrary effect, the friction being thereby increased. Of these viscosity conditions the inference could a priori be drawn that the molecules of a non-electrolyte are more movable in a *KCl*-solution than in pure water, and that consequently the rate of their

---

[1]) Bidrag till kännedomen om oledares inverkan på elektrolyters diffusion och elektriska ledningsförmåga jämte en undersökning öfver ifrågavarande lösningars viscositet. Öfversigt af Finska Vet. Soc. förh. Bd LV. Afd. A N:o 5, 1912—13.

diffusion must be greater in the said salt solution than in water. In a *LiCl*-solution the reverse must take place. Sugar, for instance, must diffuse more slowly in a *LiCl*-water solution than in pure water.

With a view to ascertaining experimentally the circumstances here indicated, the following investigation was carried out, the object of which thus was to establish the influence of electrolytes upon the diffusion of non-electrolytes. For the experiments some of the substances were chosen which were used at the investigation before mentioned, in which the electrolytes *KCl* and *LiCl* were allowed to diffuse in water solutions containing several non-electrolytes, as urea, cane sugar, glycerine, starch, etc. At the following experiments therefore the solvents consisted of *KCl*- and *LiCl*-solutions, the diffusing substances, again, were sugar and glycerine.

In order to get a clear idea of the dependence of the diffusion on the substancial quantities, not only of the diffusing bodies but also of the electrolytes added, experiments were carried out using several solutions, which were very differently concentrated. All solutions are expressed in normalities. The concentrations of *KCl* and *LiCl* were 2-, 1- and 0,25-*n*. These, as already mentioned, not only formed the diffusion liquids but also the solvents for sugar and glycerine. In order to obtain the bottom-layer in the apparate of diffusion, of the said non-electrolytes so much was added to the electrolyte solutions, that these with regard to them resulted in the following normalities: for sugar 2-, 1-, 0,25-, and 0,1-, and for glycerine 5-, 2-, 1-, 0,25- and 0,1-*n*.

The experiments were so combined that when, for instance, 2-*n* *KCl* formed the solvent, 2-, 1-, 0,25 and 0,1-*n* sugar were used as diffusing substance. Thereafter the same experiment was carried out using 1-*n* *KCl* as solvent, and so forth. Each trial, for the sake of control, was made with two apparatus simultaneously. Using much diluted solutions (0,25-, 0,1-*n*), the results proved uncertain. The diffusion coefficients considerably varied, and a great many mea-

surements therefore had to be repeated. The total number of experiments was about 130.

The quantities of sugar and glycerine in the four layers of the diffusing pillar were determined with the aid of a Pulfrich-Zeiss refractometer, a differential-prism being employed, and the same method of calculation was followed as in some earlier investigations of the diffusion of organic substances in different solvents [1]). For deluted solutions, besides, the Löwe-Zeiss water-interferometer was used. Assuming the analytic proceeding to be known, I give no account of it here.

The apparatus of diffusion were the same as those used at previous determinations of this kind. Likewise, the way of calculation and the rest of the procedure have before been described in detail [2]).

The experiments were carried out in 1915 in the Laboratory for Applied Physics of the University of Helsingfors. The temperature of the room was about 19° C, and remained fairly constant during the time of each experiment, which lasted 1 to 2 days. Sometimes certain variations appeard owing to unfavourable external conditions. These variations, however, did not exceed 1° C during 2 days.

In the following tables only the results already calculated are stated. The experiments proper, which would have comprised a 23 pages, have been left aut. k_t is the diffusion coefficient, experimentally obtained at the temperature t, and $k_{20°}$ the coefficient calculated to 20° C. The coefficients of temperature, necessary for this calculation, have been taken from a table before published [3]).

---

[1]) Meddel. fr. K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut Bd 2 N:o 24 och N:o 26. 1913.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 50, 309 (1904).

[3]) Meddel. fr. K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut Bd 2 N:o 23 pag. 25. 1912.

Solvent	Diffusing substance	t	k_t	$k_{20°}$	$k_{20°}$
2-n KCl	Cane sugar 2-n	18,9°	0,290	0,302	
»	» » »	18,9	0,300	0,312	0,307
»	» » 1-n	19,1	0,345	0,355	
»	» » »	19,2	0,360	0,369	0,362
»	» » 0,25-n	19,1	0,392	0,403	
»	» » »	19,4	0,396	0,404	0,404
»	» » 0,1-n	19,8	0,412	0,414	
»	» » »	19,7	0,414	0,418	0,416
1-n KCl	Cane sugar 2-n	19,4	0,293	0,300	
»	» » »	19,4	0,281	0,287	0,294
»	» » 1-n	19,4	0,334	0,341	
»	» » »	19,1	0,340	0,350	0,346
»	» » 0,25-n	19,8	0,382	0,384	
»	» » »	19,6	0,382	0,387	0,386
»	» » 0,1-n	19,95	0,406	0,406	
»	» » »	19,0	0,381	0,394	0,400
0,25-n KCl	Cane sugar 2-n	19,0	0,278	0,283	
»	» » »	19,0	0,272	0,281	0,285
»	» » 1-n	19,2	0,325	0,334	
»	» » »				0,334
»	» » 0,25-n	19,4	0,370	0,377	
»	» » »	19,8	0,372	0,374	
»	» » »	19,0	0,369	0,381	0,377
»	» » 0,1-n	19,0	0,370	0,382	
»	» » »	19,9	0,405	0,406?	
»	» » »	19,0	0,376	0,389	(0,390)?
»	» » »	19,7	0,380	0,384	0,386
2-n $LiCl$	Cane sugar 2-n	19,4	0,213	0,218	
»	» » »	19,0	0,212	0,220	0,219
»	» » 1-n	19,0	0,260	0,270	
»	» » »	18,9	0,258	0,269	0,270
»	» » 0,25-n	18,9	0,300	0,312	
»	» » »	19,2	0,288	0,297	0,305
»	» » 0,1-n	19,2	0,304	0,313	
»	» » »	19,3	0,311	0,319	0,316

Solvent	Diffusing substance	t	k_t	$k_{20°}$	$k_{20°}$
1-*n* *LiCl*	Cane sugar 2-*n*	19,3°	0,242	0,248	
»	» » »	18,6	0,240	0,252	0,250
»	» » 1-*n*	18,8	0,288	0,300	
»	» » »	18,8	0,285	0,296	0,298
»	» » 0,25-*n*	18,5	0,324	0,341	
»	» » »	18,5	0,314	0,331	0,336
»	» » 0,1-*n*	18,5	0,337	0,354	
»	» » »	18,5	0,316	0,332	0,343
0,25-*n* *LiCl*	Cane sugar 2-*n*	19,1	0,264	0,271	
»	» » »	19,2	0,267	0,271	0,271
»	» » 1-*n*	19,5	0,319	0,323	
»	» » »	19,9	0,324	0,325	0,324
»	» » 0,25-*n*	19,4	0,360	0,366	
»	» » »	19,5	0,355	0,360	0,363
»	» » 0,1-*n*	19,4	0,363	0,370	
»	» » »	19,4	0,388	0,395	
»	» » »	19,4	0,360	0,367	0,374
2-*n* *KCl*	Glycerine 5-*n*	19,0	0,653	0,672	
»	» »	19,0	0,665	0,685	0,678
»	» 2-*n*	19,4	0,749	0,762	
»	» »	19,4	0,751	0,764	0,763
»	» 1-*n*	19,8	0,814	0,818	
»	» »	19,4	0,798	0,811	0,815
»	» 0,25-*n*	21,3	0,887	0,848	
»	» »	19,1	0,810	0,835	0,842
1-*n* *KCl*	Glycerine 5-*n*	19,5	0,620	0,629	
»	» »	19,5	0,606	0,615	0,622
»	» 2-*n*	19,3	0,682	0,697	
»	» »	19,3	0,670	0,685	0,691
»	» 1-*n*	19,6	0,730	0,737	
»	» »	19,2	0,728	0,742	0,740
»	» 0,25-*n*	19,3	0,755	0,770	
»	» »	19,2	0,756	0,774	0,772

Solvent	Diffusing substance		t	k_t	$k_{20°}$	$k_{20°}$
0,25-*n* *KCl*	Glycerine	5-*n*	19,6	0,590	0,597	
»	»	»	19,6	0,596	0,603	0,600
»	»	2-*n*	18,7	0,640	0,664	
»	»	»	19,2	0,638	0,653	0,658
»	»	1-*n*	19,3	0,685	0,700	
»	»	»	21,3	0,705	0,678	0,690
»	»	0,25-*n*	19,6	0,735	0,743	
»	»	»	19,1	0,705	0,722	
»	»	»	20,5	0,741	0,730	(0,730)
2-*n* *LiCl*	Glycerine	5-*n*	19,0	0,470	0,485	
»	»	»	19,0	0,468	0,483	0,484
»	»	2-*n*	18,7	0,511	0,532	
»	»	»	18,7	0,518	0,538	0,535
»	»	1-*n*	18,7	0,528	0,550	
»	»	»	18,7	0,538	0,560	0,555
»	»	0,25-*n*	19,8	0,580	0,583	
»	»	»	18,4	0,550	0,577	0,580
»	»	»	19,9	0,597	0,598	(0,588?)
»	»	0,1-*n*		0,587 —	0,619	(0,590)
1-*n* *LiCl*	Glycerine	5-*n*	18,8	0,529	0,549	
»	»	»	19,0	0,521	0,539	0,544
»	»	2-*n*	19,0	0,574	0,592	
»	»	»	19,2	0,584	0,595	0,594
»	»	1-*n*	18,6	0,575	0,600	
»	»	»	18,3	0,592	0,623	0,612
»	»	0,25-*n*	19,0	0,615	0,635	0,635
»	»	»	18,5	0,560	0,587	(0,611?)
»	»	0,1-*n*	19,95	0,648	0,648	0,648
»	»	»	19,95	0,660?	0,660	

Solvent	Diffusing substance		t	k_t	k_{20°	k_{20°
0,25-*n* *LiCl*	Glycerine	5-*n*	19,2	0,568	0,582	
»	»	»	19,0	0,552	0,570	0,576
»	»	2-*n*	18,8	0,596	0,618	
»	»	»	19,0	0,620	0,638	0,628
»	»	1-*n*	20,0	0,648	0,648	
»	»	»	20,0	0,650	0,650	0,649
»	»	0,25-*n*	19,3	0,670	0,683	
»	»	»	19,0	0,660	0,679	0,682
»	»	0,1-*n*	19,2	0,657	0,672	
»	»	»	19,2	0,700	0,718	0,695

The coefficients of diffusion for sugar and glycerine in pure water are the following at a temperature of 20° C. [1])

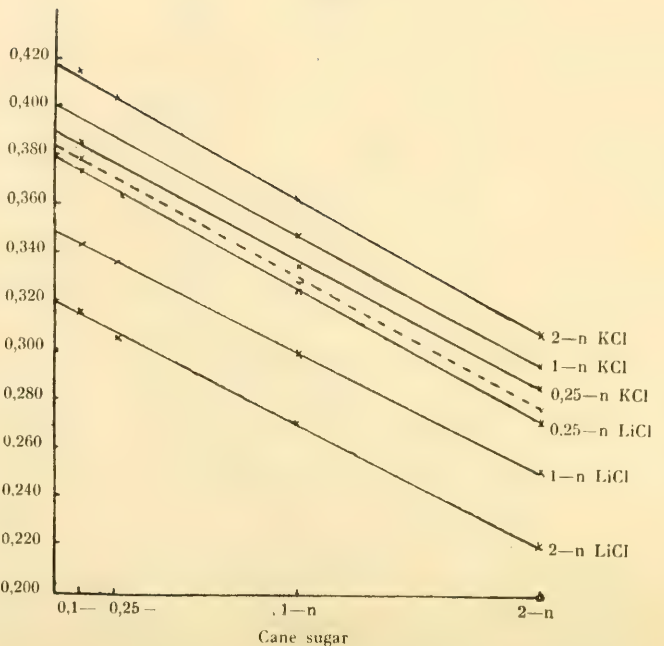
	2-*n*	1-*n*	0,5-*n*	0,25-*n*	0,1-*n*
Cane sugar	0,275	0,325	0,355	0,369	0,380
Glycerine	0,645	0,658	0,676	0,705	0,720

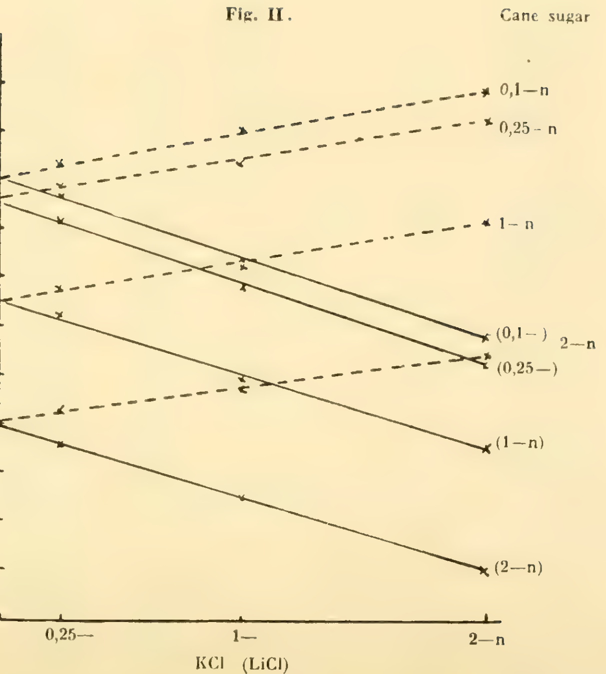
If these figures be compared with the ones stated in the above tables, it is found that both the sugar and the glycerine in all cases, independently of their concentration, have diffused more rapidly in potassium chloride solutions than in pure water. The lithium chloride, again, has had a contrary influence upon the diffusion in question. When the water has contained the latter salt, the diffusibility of each non-electrolyte has been highly reduced.

The results just pointed out will be more easily overlooked if we regard the lines in the following figures, which refer to the diffusion of the sugar in water and in the different salt solutions.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie LXX, 401. 1909. Meddel. fr. K. Vet. akad. Nobelinstitut *2* N:o 23, 28, 1912.


Fig. I.
0,420
0,400
0,380
0,360
0,340
0,320
0,300
0,280
0,260
0,240
0,220
0,200
2—n KCl
1—n KCl
0,25—n KCl
0,25—n LiCl
1—n LiCl
2—n LiCl
0,1—
0,25—
1—n
2—n
Cane sugar


Fig. II.
Cane sugar
0,1—n
0,25—n
1—n
(0,1—)
2—n
(0,25—)
(1—n)
(2—n)
0,25—
1—
2—n
KCl (LiCl)

The coefficients of diffusion are indicated on the left and refer to both figures as ordinates. In Fig. I the sugar concentrations are used as abscissæ. The lines 2-*n* KCl . . . . H_2O . . . 2-*n* $LiCl$ thus indicate the diffusion coefficient's dependence on the sugar concentration in the solvents mentioned. They form the usual curves of diffusion. The dotted line in the middle refers to pure water, the line 2-*n* KCl expresses the course of diffusion when 2-*n* KCl is used as a solvent, and so forth.

In Fig. II, again, the concentrations of the solvent, i. e. the electrolyte concentrations, are abscissae and each of the lines there shows in what degree the diffusibility of a certain sugar concentration, for instance 0,25-*n* cane sugar, depends on the salt concentration of the solvent. The dotted lines refer to the KCl solutions the lines drawn out, again, to $LiCl$. The sugar concentration of the latter solutions is put in a parenthesis. Thus, for instance, the line (2-*n*) cane sugar indicates the dependence of the diffusibility on the $LiCl$ concentration when the sugar from a 2-*n* bottom solution is the body of diffusion.

For glycerine similar figures are obtained but the lines of diffusion here form curves convex downwards. The diffusion coefficient's dependence on the concentration with regard to glycerine is not linear.

From the above facts we conclude, that an electrolyte added to water does not change the course of diffusion for the non-electrolyte diffusing therein. The form of the curve of diffusion, i. e. its dependence on the concentration, remains essentially unaltered. For sugar, for instance, the rapidity of diffusion is increased with decreasing sugar concentration in a linear way, independently of whether we have pure water or an electrolyte solution as a solvent. But all KCl lines are above the water line and all $LiCl$ lines under it; by the former salt the diffusion of sugar is accelerated, by the later, again, it is diminished.

How the acceleration on the one hand, and the diminution on the other, is dependent on the concentration of the respective electrolytes appears from Fig. II.

If we regard for instance 1-*n* cane sugar, its diffusion coefficient rises from the value of 0,334 when the solvent is a ¼-*n* *KCl*-, to 0,362 if the solvent is a 2-*n* *KCl* solution. Using corresponding *LiCl* solutions, the said coefficient diminishes from 0,324 to 0,270. In each case the change seems to be linear and the both lines cross each other when the salt concentration becomes zero in a point 0,328, which answers to the value of the diffusion of a 1-*n* sugar solution in pure water. Experimentally we have before obtained 0,325.

The same appears in all other cases: the points of intersection of the *KCl* and *LiCl* lines form the values of the diffusion coefficients of the sugar in pure water. How well these values agree with figures before experimentally obtained, appears from the following table:

	2-*n*	1-*n*	0,25-*n*	0,1-*n*	
Cane sugar	0,275	0,325	0,369	0,380	exper.
	0,279	0,328	0,370	0,380	extra pol.

We arrive to a similar result by regarding the values for the diffusion of the glycerine in water, in potassium chloride and lithium chloride solutions. The extrapolation to pure water certainly here becomes more difficult since we are dealing with curves, but even in this case the agreement is good, as appears from the following figures:

	5-*n*	2-*n*	1-*n*	0,25-*n*	0,1-*n*	
Glycerine	—	0,645	0,658	0,705	0,720	exper.
	0,590	0,645	0,662	0,700-0,710	0,715	extra pol.

It is evident that the contrary influence of the two electrolytes upon the diffusion of the non-electrolytes in the first place depends on the changes in the viscosity of the solutions, caused by them. A substance, for instance *LiCl*, added to water, generally increases its viscosity, but certain substances, for instance *KCl*, diminishes the same. The same will take place if in the water another substance, for instance sugar, has before been dissolved. The viscosity of

such a sugar solution will be highly changed by adding any of the salts mentioned. The inner friction of a 2-*n* sugar solution is about 26,11. By adding so much *KCl* to this solution, that it becomes 2-*n* even with regard to this salt, the viscosity is decreased to 23,53. If the solution be made 2-*n* with regard to *LiCl*, η is increased to 42,6, and so forth. In the former case we find a diminution of the viscosity of 10 percent, in the latter case, again, an increase exceeding 50 per cent. These percentages of course highly depend both on the electrolyte and the non-electrolyte concentration, and they decrease when the quantities of the substances decrease. (See the tables pag. 76—81). [1])

From these tables we can, however, obtain a sort of qualitative averages for instance for the influence of 2-*n* *LiCl* upon the inner friction of the sugar solutions (2-*n* . . . 0,1-*n*). Similarly for the influence of 2-*n* *KCl*, and so forth, and corresponding numbers for the glycerine solutions. Then we find the following mean values:

2-*n* *KCl*	dimin.	the	viscosity	of glycerine	solutions with	4 %
1-*n*	»	»	»	»	»	2—3 %
0,25-*n*	»	»	»	»	»	0,5—1 %
2-*n* *KCl*	»	»	»	cane sugar	»	7—8 %
1-*n*	»	»	»	»	»	3—4 %
0,25-*n*	»	»	»	»	»	1—2 %

2-*n* *LiCl*	incr.	the	viscosity	of glycerine	solutions with	30 %
1-*n*	»	»	»	»	»	16 %
0,25-*n*	»	»	»	»	»	3—4 %
2-*n* *LiCl*	»	»	»	cane sugar	»	40 %
1-*n*	»	»	»	»	»	18 %
0,25	»	»	»	»	»	4 %

These figures, of course, only form rough averages.

From the table on pag. 4—7 we can calculate similar mean values for the influence of these salts upon the diffusion of the cane sugar and the glycerine, and we find that:

---

[1]) Öfversigt af Finska Vet.-Soc. Förhandlingar Bd LV. 1912—1913. Afd. A. N:o 5.

2-*n*	KCl	incr.	the	diff.	coefficient	of glycerine	sol. with	19 %
1-*n*	»	»	»	»	»	»	»	9 %
0,25	»	»	»	»	»	»	»	2,8 %
2-*n*	»	»	»	»	»	cane sugar	»	10 %
1-*n*	»	»	»	»	»	»	»	5 %
0,25	»	»	»	»	»	»	»	2 %

2-*n*	$LiCl$	dimin.	the	diff.	coefficient	of glycerine	sol. with	18 %
1-*n*	»	»	»	»	»	»	»	9 %
0,25-*n*	»	»	»	»	»	»	»	2,7 %
2-*n*	»	»	»	»	»	cane sugar	»	18 %
1-*n*	»	»	»	»	»	»	»	9 %
0,25-*n*	»	»	»	»	»	»	»	2 %

If we compare the above tables with each other, we find that the increase or decrease of both the viscosity and the diffusion, caused by the salts, is almost proportional to the salt concentration. The increase of the diffusibility of the sugar and the glycerine, effected by KCl, is however greater than the decrease of the viscosity caused by the said salt. On the other hand, $LiCl$ added, has not so strongly lessened the diffusion of either the sugar or the glycerine as one would feel inclined to assume on account of the enormous increasing influence exerted by the salt upon the inner friction of the solutions in question.

It is also a matter of course that the above percentages will not be alike, for the both phenomena viscosity and diffusion, are not so directly comparable that the one could be immediatly derived from the other. Nor are the degrees of concentration, here mentioned, quite identical with regard to the both phenomena; for at the diffusion the concentration of the bottom layer has been taken into account, which of course is greater than the degree of concentration that would be obtained if the quantity of the diffusing substance were referred to the whole diffusing pillar.

If two substances are contained in the same water solution they are, besides, able to influence each other's capacity of hydratation a fact that, in its turn, causes a change of the

mobility of the molecules. These circumstances have been discussed before [1]).

From the above investigation the following conclusions may be drawn:

If the water in which a non-electrolyte diffuses contains an electrolyte, the diffusion coefficient of the non-electrolyte is considerably changed, particularly if the salt concentration is great.

The diffusibility can on the one hand be increased if the water contains *KCl*, on the other hand it can be reduced if the electrolyte is *LiCl*.

These effects in the first place depend on the influence exerted by the said salts upon the viscosity of the solutions.

---

[1]) L. c. pag. 11.
L. c. pag. 3. N:o 26.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 24.

Sur les conditions nécessaires et suffisantes pour la convergence du développement de la fonction perturbatrice dans le mouvement plan.

Par

KARL F. SUNDMAN.

(Présenté le 17 avril 1916).

1. La fonction perturbatrice est développable en série suivant les puissances des excentricités e et e' des orbites elliptiques de deux planètes P et P', pourvu que e et e' soient suffisamment petits. En supposant que P et P' se meuvent dans le même plan, et que les coefficients de e et e' soient exprimés comme des fonctions des anomalies moyennes ζ et ζ' des deux planètes, j'ai démontré dans ma dissertation: *Über die Störungen der kleinen Planeten...* (Helsingfors, 1901) que ledit développement diverge certainement tant que e, e' et les demi-grands axes a et a' satisfont aux inégalités

1) $$a < a',$$

2) $$a\,F(e) > a'\,f(e'),$$

où

3) $$F(e) = 1 + 2\,e + e^2 + \frac{2}{3}\,e^3 + \frac{2}{3}\,e^4 + \ldots,$$

4) $$f(e') = 1 - 2\,e' + e'^2 - \frac{2}{3}e'^3 + \frac{2}{3}e'^4 - \ldots.$$

La proposition inverse, dont on s'est servi dans diverses recherches (Voir p. ex. F. Kepiński, Astr. Nachr. Bd. 194, Nr. 4636), c'est à dire que ledit développement converge quand les inégalités (1) et

5) $$a\,F(e) < a'\,f(e')$$

sont satisfaites, sera démontrée dans la suite. On doit encore noter que M. G. Silva (Bull. Astr. T. XXVI, 1909) a donné une condition suffisante (mais non nécessaire) pour la convergence de ce développement.

2. Soient r, u, v, $\tilde{\omega}$, le rayon vecteur, l'anomalie excentrique, l'anomalie vraie et la longitude du périhélie de la planète P et r', u', v', $\tilde{\omega}'$ les quantités correspondantes de la planète P'. La distance $\triangle$ entre P et P' est donnée par la formule

6) $$\triangle^2 = r^2 + r'^2 - 2\,r\,r'\cos(v - v' + \lambda),$$

où $\lambda = \tilde{\omega} - \tilde{\omega}'$.

A l'aide des équations

7) $$\zeta = u - e\sin u,$$

8) $$\begin{cases} \sqrt{\dfrac{r}{a}}\sin\dfrac{1}{2}v = \sqrt{1+e}\,\sin\dfrac{1}{2}u, \\ \sqrt{\dfrac{r}{a}}\cos\dfrac{1}{2}v = \sqrt{1-e}\,\cos\dfrac{1}{2}u \end{cases}$$

et des équations correspondantes entre ζ', u', r' et v', on exprime $\triangle$ comme fonction de ζ, a, e, ζ', a', e' et λ. Si la partie principale de la fonction perturbatrice, qui est égale à $\dfrac{1}{\triangle}$ multiplié par un facteur constant, est développée en série suivant les puissances de e et e', les coef-

ficients seront des fonctions périodiques des angles réels ζ, ζ' et λ.

Faisons

9) $$e = g\,E^{\gamma i}\,, \qquad (g \geqq 0)\,,$$

10) $$e' = g' E^{\gamma' i}\,, \qquad (g' \geqq 0)\,,$$

où g, g', γ et γ' sont des quantités réelles (E représente la base des logarithmes naturels et $i = \sqrt{-1}$). D'après un théorème connu, le développement de $\frac{1}{\triangle}$ converge tant et seulement tant que

11) $$|\triangle| > 0\,,$$

et $\triangle$ reste fonction régulière de e et e' pour toutes les valeurs réelles de γ et γ'. Les conditions pour que cela ait lieu peuvent s'exprimer par certaines inégalités entre a, a', g, g', ζ, ζ' et λ. Nous ne chercherons cependant que les conditions plus spéciales qui doivent être remplies pour que le développement converge pour toutes les valeurs réelles de ζ, ζ' et λ, parce que ce cas seul offre de l'intérêt dans la pratique.

3. Avant d'aller plus avant nous étudierons de plus près les relations (7) et (9). Soient

12) $$u = \zeta + \varrho\,E^{\varphi i} = x + yi\,,$$

où $\varrho\,(\geqq 0)$, φ, x et y sont réels et par suite

13) $$x = \zeta + \varrho \cos\varphi\,,$$

14) $$y = \varrho \sin\varphi.$$

Portons les valeurs (9) et (12) dans l'équation (7). En séparant les parties réelles et imaginaires nous obtenons les équations

15) $$y = \frac{g}{2}\left(E^{y}\cos(x-\gamma) - E^{-y}\cos(x+\gamma)\right),$$

16) $$x - \zeta = \frac{g}{2}\left(E^{y}\sin(x-\gamma) + E^{-y}\sin(x+\gamma)\right).$$

Pour chaque valeur de ζ ces équations donnent une infinité de valeurs de u (Voir p. ex. C. V. L. Charlier, Meddelanden från Lunds observatorium N:o 22). Dans le cas ici considéré nous devons choisir celle des valeurs de u qui tend vers ζ quand g tend vers zéro ou, plus généralement, qui tend vers une valeur réelle — et par suite y vers zéro — quand γ tend vers zéro ou un multiple de π. u, x et y sont des fonctions uniformes de ζ, γ et g quand

17) $$g < g_1,$$

où g_1 désigne la valeur limite de Laplace, qui satisfait à l'égalité

18) $$1 + \sqrt{1 + g_1^2} = g_1 E^{\sqrt{1+g_1^2}}, \qquad g_1 = 0.6627\,...$$

Ils cessent de l'être quand $g \geqq g_1$. Nous pouvons par conséquent nous borner au cas où g satisfait à l'inégalité (17).

4. Considérons inversement ζ et y comme des fonctions de x, γ et g. En écrivant l'équation (15) sous la forme

19) $$Y = y - \frac{g}{2}\left(E^{y}\cos(x-\gamma) - E^{-y}\cos(x+\gamma)\right) = 0,$$

on voit que cette équation en y a au plus trois racines réelles. En effet, la dérivée

20) $$\frac{\partial Y}{\partial y} = 1 - \frac{g}{2}\left(E^{y}\cos(x-\gamma) + E^{-y}\cos(x+\gamma)\right)$$

ne s'annule que pour les valeurs réelles y_2 et y_3, qu'on peut éventuellement tirer des équations

$$E^{y_2} = \frac{g \cos (x + \gamma)}{1 + \sqrt{1 - g^2 \cos (x - \gamma) \cos (x + \gamma)}},$$

$$E^{-y_3} = \frac{g \cos (x - \gamma)}{1 + \sqrt{1 - g^2 \cos (x - \gamma) \cos (x + \gamma)}}.$$

y_2 n'existera que si $g \cos (x + \gamma) > 0$ et y_3 si $g \cos (x - \gamma) > 0$.

Des dérivées

21) $$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{g}{2 \frac{\partial Y}{\partial y}} \left(E^{-y} \sin (x + \gamma) - E^{y} \sin (x - \gamma) \right),$$

22) $$\frac{\partial y}{\partial \gamma} = \frac{g}{2 \frac{\partial Y}{\partial y}} \left(E^{-y} \sin (x + \gamma) + E^{y} \sin (x - \gamma) \right)$$

on conclut que y ou chaque racine y varie continuellement avec x et γ tant qu'on n'a pas

23) $$\frac{\partial Y}{\partial y} = 0.$$

Nous montrerons cependant que cette égalité ne peut pas avoir lieu si $g < g_1$. En effet, on tirerait des équations (19) et (23) ces autres plus simples

24) $$(1 + y) E^{-y} = g \cos (x - \gamma),$$

25) $$(1 - y) E^{y} = g \cos (x + \gamma),$$

desquelles il suivrait que

26) $$y = \pm \sqrt{1 - g^2 \cos (x - \gamma) \cos (x + \gamma)}.$$

Comme le premier membre de l'équation (24), pour $y \geq 0$, diminue constamment de $+1$ à 0 quand y augmente de 0 à $+\infty$, ce membre prend sa plus petite valeur quand y a sa plus grande valeur positive, qui est, d'après (26),

$y = \sqrt{1+g^2}$. Le premier membre de l'équation (24) est par suite égal à ou plus grand que

$$\left(1+\sqrt{1+g^2}\right) E^{-\sqrt{1+g^2}},$$

pendant que le second membre est $\leqq g$. Par conséquent on ne peut satisfaire à l'équation (24) que si l'on a

$$1+\sqrt{1+g^2}\, E^{-\sqrt{1+g^2}} \leqq g,$$

ce qui n'a lieu que quand $g \geqq g_1$, g_1 satisfaisant précisement à l'équation (18).

De même on démontre qu'une valeur négative de y ne peut satisfaire à l'équation (25) que si de même $g \geqq g_1$. Il en résulte que l'équation (23) ne peut avoir lieu si $g < g_1$.

Nous arrivons donc à ce résultat que chaque racine y varie continuellement avec x et γ. D'autre part deux racines de l'équation (19) ne peuvent pas se confondre, car en ce cas on aurait encore l'égalité (23). On pourra par suite sans ambiguité suivre la variation de chaque racine et en parparticulier de la racine qui s'annule pour $g=0$, ou $\gamma=0$, qui seule nous intéresse et que nous nommerons la *racine principale.*

5. Cherchons encore la plus grande valeur y_1 et la plus petite valeur y_0 que prend la racine principale pour des valeurs réelles de x et γ. Ces valeurs sont à chercher entre les maxima et les minima de la racine principale. Les conditions pour que y soit maximum ou minimum, savoir

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial \gamma} = 0,$$

donnent, selon (21) et (22),

$$E^{-y}\sin(x+\gamma) = E^{y}\sin(x-\gamma),$$
$$E^{-y}\sin(x+\gamma) = -E^{y}\sin(x-\gamma),$$

d'où l'on tire les conditions

$$\sin(x+\gamma)=\sin(x-\gamma)=0,$$

auxquelles on ne peut satisfaire que par l'une ou l'autre des quatre combinations suivantes

$$\text{a)}\begin{cases}\cos(x-\gamma)=-1,\\ \cos(x+\gamma)=-1,\end{cases}\qquad \text{b)}\begin{cases}\cos(x-\gamma)=+1,\\ \cos(x+\gamma)=+1,\end{cases}$$

$$\text{c)}\begin{cases}\cos(x-\gamma)=+1,\\ \cos(x+\gamma)=-1,\end{cases}\qquad \text{d)}\begin{cases}\cos(x-\gamma)=-1,\\ \cos(x+\gamma)=+1.\end{cases}$$

Les valeurs correspondantes de y se tireront des équations

$$\text{a)}\ y=-\frac{g}{2}(E^{y}-E^{-y}),\quad \text{b)}\ y=\frac{g}{2}(E^{y}-E^{-y}),$$

$$\text{c)}\ y=\frac{g}{2}(E^{y}+E^{-y}),\qquad \text{d)}\ y=-\frac{g}{2}(E^{y}+E^{-y}).$$

Les équations a) et b) ont évidemment la racine principale $y=0$, qui ne peut être une valeur de y_0 ou y_1. Désignons par η la racine principale de l'équation c), de sorte qu'on a

27) $$\eta=\frac{g}{2}(E^{\eta}+E^{-\eta}).$$

On voit alors, d'après c) et d), que la plus grande valeur de y est

28) $$y_1=\eta$$

et que la plus petite est

29) $$y_0=-\eta.$$

Nous pouvons, sans restreindre la généralité, supposer que γ satisfait à l'inégalité

30) $$-\pi<\gamma\leqq\pi.$$

On trouve alors aisément que $y=\eta$, quand

31) $$\begin{cases} x=\frac{\pi}{2}+2n\pi, \\ \gamma=\frac{\pi}{2}, \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} x=-\frac{\pi}{2}+2n\pi, \\ \gamma=-\frac{\pi}{2}, \end{cases}$$

et $y=-\eta$, quand

32) $$\begin{cases} x=-\frac{\pi}{2}+2n\pi, \\ \gamma=\frac{\pi}{2}, \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} x=\frac{\pi}{2}+2n\pi, \\ \gamma=-\frac{\pi}{2}, \end{cases}$$

où n désigne un nombre entier.

La racine principale est une fonction périodique de x. Quand x croît continuellement de 2π, y reprend la même valeur et, selon (16), ζ croît en même temps continuellement de 2π. A chaque valeur de x correspond par suite du moins une valeur de ζ.

7. En différentiant l'équation (27) on trouve

$$\frac{d\eta}{dg}=\frac{E^{\eta}+E^{-\eta}}{2-g(E^{\eta}-E^{-\eta})}.$$

Le dénominateur du second membre et l'équation (27) ne sont autres que $2\frac{\partial Y}{\partial y}$ et l'équation $Y=0$, quand on y fait $\cos(x-\gamma)=1$ et $\cos(x+\gamma)=-1$. Comme nous avons vu que $\frac{\partial Y}{\partial y}$ ne s'annule pas quand $g<g_1$, le dénominateur ne s'annule pas non plus. Or, étant $=2$ pour $g=0$, il sera toujours positif. La dérivée $\frac{d\eta}{dg}$ est par suite positive, d'où il suit que η *croît en même temps que* g.

Démontrons enfin l'inégalité

33) $$\frac{1+\sqrt{1+g^2}}{g}E^{-\eta}>1, \qquad (g<g_1),$$

dont nous aurons besoin plus tard.

Comme η tend vers zéro quand g tend vers zéro, nous pouvons choisir g si petit que l'inégalité (33) ait lieu. Or

$$\frac{1+\sqrt{1+g^2}}{g}=\frac{1}{g}+\sqrt{1+\frac{1}{g^2}} \quad \text{et} \quad E^{-\eta}$$

diminuent l'un et l'autre quand g croît. L'inégalité (33) ne peut donc cesser d'avoir lieu que si l'on a

34) $$E^{\eta}=\frac{1+\sqrt{1+g^2}}{g}$$

et par suite, d'après (27),

$$\eta=\frac{g}{2}\left(\frac{1+\sqrt{1+g^2}}{g}+\frac{g}{1+\sqrt{1+g^2}}\right)=\sqrt{1+g^2}$$

En portant cette valeur de η dans (34), on a la condition

$$1+\sqrt{1+g^2}=gE^{\sqrt{1+g^2}},$$

qui n'est satisfaite que pour $g=g_1$ [Comparez l'éq. (18)]. L'inégalité (33) est donc démontrée.

En vertu de (33) on tire encore de l'équation (27)

35) $$\eta<\sqrt{1+g^2}, \qquad (g<g_1).$$

Pour $g=g_1$ on a $\eta=\sqrt{1+g_1^2}$.

8. Après ces considérations préliminaires nous reviendrons à notre problème. Comme u, u' et $\frac{1}{\triangle}$ ne sont

des fonctions uniformes de e et e' et par suite développables en séries convergentes selon les puissances de e et e' que si

36) $$g < g_1,$$

37) $$g' < g_1,$$

nous pouvons nous borner aux cas où ces inégalités ont lieu.

La formule (6) peut s'écrire

38) $$\triangle^2 = \left(r'E^{v'i} - rE^{(v+\lambda)i}\right)\left(r'E^{-v'i} - rE^{-(v+\lambda)i}\right).$$

Soit F_1 la plus grande et F_0 la plus petite valeur que peut prendre

39) $$F = \left|\frac{r}{a} E^{vi}\right|$$

pour des valeurs réelles de ζ et γ ou, ce qui revient évidemment au même, pour les valeurs réelles de x et γ. F_1 et F_0 ne sont fonctions que de g. Pour $g = 0$ on a $F_1 = F_0 = 1$. Comme r est une fonction paire et v une fonction impaire de ζ, on a

$$\left|\frac{r}{a} E^{\pm vi}\right| \leqq F_1(g) \;\; et \;\; \left|\frac{r'}{a'} E^{\pm v'i}\right| \geqq F_0(g').$$

Dans la suite nous démontrerons que F_1 augmente et que F_0 diminue constamment quand g croît de o à g_1. D'après cela on conclut de (1) et (38) que la condition (11) sera satisfaite si

40) $$aF_1(g) < a'F_0(g')$$

Si, au contraire, on a

$$aF_1(g) \geqq a'F_0(g'),$$

il existe des valeurs $\bar{g} \leqq g$ et $\bar{g}' \leqq g'$ telles que

$$a' F_0(\bar{g}') = a F_1(\bar{g}),$$

et on peut alors choisir λ de manière que $\triangle = 0$.

Il s'ensuit que les conditions (1), (36), (37) et (40) sont nécessaires et suffisantes pour que le développement considéré de la fonction perturbatrice soit convergent. Nous n'avons pas encore, il est vrai, considéré la seconde partie de la fonction perturbatrice, mais notre résultat n'en sera pas changé, puisqu'il est bien connu que cette partie converge tant que les condition (36) et (37) sont satisfaites.

9. Au lieu de chercher la plus grande et la plus petite valeur de F, il est plus simple de chercher la plus grande valeur H_1 et la plus petite valeur H_0 de l'expression

41) $$H = \left| \sqrt{\frac{r}{a}} E^{\frac{1}{2} v i} \right|.$$

Les valeurs de x et γ qui font H égale à H_1 ou H_0 feront aussi F égale à F_1 ou F_0.

D'après (8) et (9)

$$\sqrt{\frac{r}{a}} E^{\frac{1}{2} v i} = \sqrt{1 - e} \cos \frac{1}{2} u + i \sqrt{1 + e} \sin \frac{1}{2} u,$$

et, en posant

$$\bar{e} = g E^{-\gamma i}, \quad \bar{u} = x - yi,$$

on a

$$2H^2 = 2 \left(\sqrt{1 - e} \cos \frac{1}{2} u + i \sqrt{1 + e} \sin \frac{1}{2} u \right) \times \left(\sqrt{1 - \bar{e}} \cos \frac{1}{2} \bar{u} - i \sqrt{1 + \bar{e}} \sin \frac{1}{2} \bar{u} \right)$$

$$= \sqrt{(1 - e)(1 - \bar{e})} (\cos yi + \cos x) + \sqrt{(1 + e)(1 + \bar{e})} (\cos yi - \cos x)$$
$$+ i \sqrt{(1 - e)(1 + \bar{e})} (\sin yi - \sin x) + i \sqrt{(1 + e)(1 - \bar{e})} (\sin yi + \sin x).$$

En considérant que toutes les racines carrées dans cette expression doivent se réduire à $+1$ quand g tend vers zéro, on a

$$\sqrt{(1-e)(1-\bar{e})} = \sqrt{1+g^2-2g\cos\gamma},$$
$$\sqrt{(1+e)(1+\bar{e})} = \sqrt{1+g^2+2g\cos\gamma},$$

$$\sqrt{(1-e)(1+\bar{e})} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(B - \frac{2g\sin\gamma}{B}\,i\right),$$
$$\sqrt{(1+e)(1-\bar{e})} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(B + \frac{2g\sin\gamma}{B}\,i\right),$$

où

42) $$B = \sqrt{1-g^2+\sqrt{1+g^4-2g^2\cos 2\gamma}}.$$

En posant encore

43) $$A = \sqrt{1+g^2+\sqrt{1+g^4-2g^2\cos 2\gamma}},$$

on trouve après quelques réductions

44) $$H^2 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\,G - \sqrt{2}\,gL,$$

où

45) $$L = \frac{\cos\gamma\cos x}{A} + \frac{\sin\gamma\sin x}{B},$$

46) $$G = z + \frac{2g^2}{z} = \sqrt{2}\,g\left(\frac{z}{\sqrt{2}\,g} + \frac{\sqrt{2}\,g}{z}\right),$$

47) $$z = (A+B)E^{-y}.$$

10. Soient z_1 la plus grande et z_0 la plus petite valeur que peut prendre z. Des expressions (42) et (43) on conclut que A et B prennent leurs plus grandes valeurs, à savoir $\sqrt{2}\sqrt{1+g^2}$ et $\sqrt{2}$, quand $\gamma = \pm\frac{\pi}{2}$. La plus grande

valeur de E^{-y} s'obtient évidemment quand $y = -\eta$. Il en résulte que z *prend la valeur*

$$z_1 = + \sqrt{2}\,(1 + \sqrt{1 + g^2})E^{\eta}$$

quand x et γ ont les valeurs (32).

Cherchons maintenant les valeurs de x et γ pour lesquelles on a $z = z_0$. Il faut les chercher entre les valeurs pour lesquelles z est un minimum.

Si $y \leqq 0$, on a $E^{-y} \geqq 1$. Comme les plus petites valeurs de A et B sont $\sqrt{2}$ et $\sqrt{2}\sqrt{1-g^2}$, on a par conséquent

48) $$z \geqq \sqrt{2}(1 + \sqrt{1 - g^2}), \text{ quand } y \leqq 0.$$

Les valeurs de x et γ pour lesquelles z est minimum ou maximum satisfont aux conditions

$$\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{\partial y}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial \gamma} = \frac{1}{A+B}\left(\frac{\partial A}{\partial \gamma} + \frac{\partial B}{\partial \gamma}\right) - \frac{\partial y}{\partial \gamma} = 0,$$

D'après (21), (22), (42) et (43) on en tire, $\frac{\partial Y}{\partial y}$ ne s'annulant pas,

49) $$E^{y} \sin(x - \gamma) - E^{-y} \sin(x + \gamma) = 0,$$

50) $$2\frac{\partial Y}{\partial y}\frac{g \sin 2\gamma}{ABq} - E^{y} \sin(x - \gamma) - E^{-y} \sin(x + \gamma) = 0,$$

où

51) $$q = \sqrt{1 + g^4 - 2g^2 \cos 2\gamma}.$$

En résolvant l'équation (49), on trouve

52)
$$\begin{cases} \sin x = \dfrac{\sin\gamma}{Q}\left(E^{y}+E^{-y}\right), \\ \cos x = \dfrac{\cos\gamma}{Q}\left(E^{y}-E^{-y}\right), \end{cases}$$

où

53)
$$Q = \pm\sqrt{E^{2y}+E^{-2y}-2\cos 2\gamma}.$$

En substituant ces valeurs dans (50), on obtient la condition

54)
$$\sin 2\gamma\left(2gQ - g^{2}\left(E^{2y}-E^{-2y}\right) - 2qAB\right) = 0,$$

tandis que l'équation (15), par la même substitution, se transforme en

55)
$$y = \frac{g}{2}Q.$$

Comme nous avons déjà trouvé une limite de z quand $y \leqq 0$, nous ne nous occuperons que des valeurs de x et γ pour lesquelles

56)
$$y > 0.$$

Selon (53) et (55) nous devons par suite donner à Q sa valeur positive.

La condition (54) ne donne que cette autre:

57)
$$\sin 2\gamma = 0,$$

car nous ferons voir que l'équation

58)
$$2gQ - g^{2}\left(E^{2y}-E^{-2y}\right) - 2qAB = 0$$

ne peut avoir lieu quand $y > 0$. En effet, si cette équation avait lieu, on aurait aussi, d'après (55),

$$4y - g^2(E^{2y} - E^{-2y}) - 2qAB = 0,$$

et comme d'un autre côté, selon (53) et (55),

$$4y^2 - g^2(E^{2y} + E^{-2y} - 2\cos 2\gamma) = 0,$$

on aurait, en éliminant E^{2y} entre ces deux équations,

59) $$qAB + g^2 \cos 2\gamma = \frac{1}{2} + g^2 E^{-2y} - 2\left(y - \frac{1}{2}\right)^2.$$

Comme le facteur de sin 2γ dans la dérivée

$$\frac{d(qAB + g^2\cos 2\gamma)}{d\gamma} = g^2\left(\frac{(A-B)^2}{AB} + \frac{2AB}{q}\right)\sin 2\gamma$$

ne peut pas s'annuler, le premier membre de l'équation prend sa plus petite valeur, savoir $2(1-g^2)^{\frac{3}{2}} + g^2$, pour $\gamma = 0$ ou π. On aurait par suite

$$2(1-g^2)^{\frac{3}{2}} + g^2 \leqq \frac{1}{2} + g^2 E^{-2y} - 2\left(y - \frac{1}{2}\right)^2$$

ou, y étant par supposition >0,

$$(1-g^2)^{\frac{3}{2}} < \frac{1}{4},$$

d'où suivrait enfin

$$g > \sqrt{1 - \frac{1}{4}\sqrt[3]{4}} > \sqrt{\frac{1}{2}} > 0.7 > g_1,$$

ce qui est en contradiction avec l'hypothèse $g < g_1$.

D'après la condition (57) on peut avoir $\cos 2\gamma = 1$ ou -1. Si l'on avait $\cos 2\gamma = 1$, l'équation (55) serait

$$y = \frac{g}{2}(E^y - E^{-y}),$$

d'où suivrait $y=0$, cas que nous avons écarté. On aura par conséquent $\cos 2\gamma = -1$ ou $\gamma = \pm\frac{\pi}{2}$. D'après (52) on n'aura donc que les valeurs

$$60)\qquad \begin{cases} x = \frac{\pi}{2} + 2n\pi, \\ \gamma = \frac{\pi}{2}, \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} x = -\frac{\pi}{2} + 2n\pi, \\ \gamma = -\frac{\pi}{2}, \end{cases}$$

où n désigne un nombre entier, pour lesquelles z peut avoir un maximum ou un minimum. Pour ces valeurs z prend la valeur

$$\bar{z} = \sqrt{2}(1 + \sqrt{1+g^2})E^{-\eta},$$

que nous allons comparer à la limite inférieure (48). En remarquant que $\eta \geqq g$, on a les inégalités

$$(1 + \sqrt{1+g^2})E^{-\eta} \leqq \left(2 + \frac{1}{2}g^2\right)E^{-g} \leqq 2E^{-g} + \frac{1}{2}g^2,$$

$$2E^{-g} + \frac{1}{2}g^2 \leqq 2\left(1 - g + \frac{1}{2}g^2\right) + \frac{1}{2}g^2 = 2 - 2g + \frac{3}{2}g^2,$$

$$1 + \sqrt{1-g^2} > 2 - g^2,$$

d'où suit que

$$\sqrt{2}(1 + \sqrt{1-g^2}) - \bar{z} \geqq 2\sqrt{2}g\left(1 - \frac{5}{4}g\right) > 0, \qquad (0 < g < g_1).$$

On en conclut que $\bar{z}$ est un minimum de z et encore que la plus petite valeur de z est

$$z_0 = \sqrt{2}(1 + \sqrt{1+g^2})E^{-\eta},$$

que z prend quand x et γ ont les valeurs (60).

11. Pour trouver la plus grande et la plus petite valeur que peut prendre la fonction G, nous considérons la plus grande et la plus petite valeur de $\frac{z}{\sqrt{2g}}$. D'après les valeurs de z_1 et z_0, on aura

$$\frac{1+\sqrt{1+g^2}}{g} E^{-\eta} \leq \frac{z}{\sqrt{2g}} \leq \frac{1+\sqrt{1+g^2}}{g} E^{\eta}.$$

Comme $\frac{z}{\sqrt{2g}}$, d'après (33), est plus grand que 1, la fonction G (l'éq. (46)) admet sa plus grande et sa plus petite valeur en même temps que z, à savoir la plus grande G pour les valeurs (32) et la plus petite pour les valeurs (60) de x et γ.

12. Cherchons enfin la plus grande et la plus petite valeur de la fonction L. D'après (45) L est de la forme $\alpha \cos x + \beta \sin x$, dont la plus grande et la plus petite valeur est respectivement $\sqrt{\alpha^2+\beta^2}$ et $-\sqrt{\alpha^2+\beta^2}$. En y mettant pour α et β leur valeur, on trouve que la plus grande valeur de L est $\frac{1}{\sqrt{2}}$ et la plus petite $-\frac{1}{\sqrt{2}}$, indépendamment de γ. On constate notamment que L prend sa plus grande valeur quand x et γ ont les valeurs (60), et sa plus petite valeur quand x et γ ont les valeurs (32).

D'après (44) on conclut de ce qui précède que H, et par suite aussi la fonction F (éq. (39)) prend sa plus grande et sa plus petite valeur quand x et γ admettent respectivement les valeurs (32) et (60).

13. En substituant les valeurs (32) et (60) dans

$$\frac{r}{a} E^{vi} = \cos u - e + i \sqrt{1-e^2} \sin u\,,$$

on trouve aisément que

61) $$F_1(g) = E^{\eta} + g + \frac{1}{2}\left(E^{\eta} + E^{-\eta}\right)\left(\sqrt{1+g^2} - 1\right)$$

et

$$62)\quad F_0(g) = \frac{1}{2}\left(E^{\eta}(\sqrt{1+g^2}-1) + E^{-\eta}(\sqrt{1+g^2}+1) - 2g\right) = F_1(-g)$$

où η se détermine par l'équation (27).

Par la forme même sous laquelle on a écrit F_1, on voit que F_1 croît en même temps que g. En écrivant la dérivée de F_0 sous la forme

$$\frac{dF_0}{dg} = -\frac{1}{2}E^{\eta}(\sqrt{1+g^2}-1)\left(\left(\frac{\sqrt{1+g^2}+1}{g}E^{-\eta}\right)^2 - 1\right)\frac{d\eta}{dg} - \left(1 - \frac{\eta}{\sqrt{1+g^2}}\right),$$

on voit, selon (33) et (35), que cette dérivée est constamment négative, d'où il suit que F_0 diminue constamment quand g croît de 0 à g_1. Pour $g=g_1$ on a $F_0=0$.

Nous avons ainsi trouvé les valeurs de F_1 et F_0 qui sont à substituer dans l'inégalité (40) pour qu'elle soit la condition nécessaire et suffissante de convergence. Comme, dans les applications, e et e' sont réelles, nous pouvons mettre $g=e$, $g'=e'$ et arrivons ainsi au théorème:

Les conditions nécessaires et suffisantes pour que dans le mouvement plan le développement de la fonction perturbatrice en série suivant les puissances des excentricités, les coefficients étant des fonctions des anomalies moyennes, soit convergent, sont

$$a < a', \qquad a\,F(e) < a'\,F(-e'),$$
$$e \text{ et } e' < g_1 = 0.6627\ldots,$$

où

$$F(e) = E^{\eta} + e + \frac{1}{2}(E^{\eta}+E^{-\eta})(\sqrt{1+e^2}-1)$$
$$= 1 + 2e + e^2 + \frac{2}{3}e^3 + \frac{2}{3}e^4 + \frac{4}{5}e^5 + \frac{46}{45}e^6 + \frac{368}{315}e^7 + \ldots {}^{1)},$$
$$\eta = \frac{e}{2}(E^{\eta}+E^{-\eta}).$$

[1]) Le coefficient de e^7 donné dans mon Mémoire précité est erroné.

Voici enfin deux tableaux donnant les valeurs de $F(e)$ et $F(-e')$ pour chaque centième des arguments e ou e'.

Tableau de $F(e)$.

e	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	1.000	1.020	1.040	1.061	1 082	1.103	1.124	1.145	1.167	1.189
0.1	1.211	1.233	1.256	1.279	1.302	1.325	1.349	1.373	1.397	1.422
0.2	1.447	1.472	1.498	1.524	1.550	1.577	1.604	1.631	1.659	1.688
0.3	1.717	1.746	1.776	1.806	1.837	1.869	1.901	1.934	1 967	2.001
0.4	2.036	2.072	2.108	2.146	2.185	2 224	2.265	2.307	2.351	2.395
0.5	2.442	2.490	2.541	2.593	2.648	2.706	2.768	2.833	2.903	2.978
0.6	3.060	3.151	3.253	3.372	3.515	3.704	4.030			

Tableau de $F(-e')$. (En unité de la 4me décim.).

e'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	10000	9801	9604	9409	9216	9024	8835	8647	8461	8277
0.1	8094	7913	7734	7556	7380	7205	7032	6861	6691	6522
0.2	6355	6189	6025	5862	5701	5541	5382	5225	5069	4914
0.3	4760	4608	4457	4307	4158	4010	3864	3719	3575	3433
0.4	3291	3151	3012	2874	2737	2601	2466	2332	2200	2068
0.5	1938	1809	1681	1554	1428	1304	1181	1059	938	818
0.6	700	583	468	355	243	134	28			



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 25.

Sur quelques propriétés des fonctions monogènes au voisinage d'un point singulier.

Par

Felix Iversen.

1. Dans notre Thèse [1]) nous avons établi, à l'aide de la fonction inverse, quelques propriétés des fonctions monogènes au voisinage d'un point singulier. Nous reprendrons ici ces recherches afin de préciser et généraliser nos résultats en diverses directions. Pour cela nous commençons par rappeler brièvement quelques résultats que nous avons démontrés dans notre Thèse, et dont nous aurons à tirer parti dans la suite.

Soit $w=f(z)$ une fonction monogène qui est méromorphe à l'intérieur et sur le contour d'un domaine connexe T du plan des z, sauf en un seul point du contour, qui est pour la fonction une singularité non polaire. Nous admettrons, pour simplifier, que ce point est le point $z=\infty$, ce qui n'implique visiblement aucune restriction.

Supposons de plus qu'il existe une valeur finie $w=\omega$ et un nombre positif r tels que, sur le contour d'un certain domaine infini T' faisant partie de T, la fonction $f(z)$ satis-

---

[1]) *Recherches sur les fonctions inverses des fonctions méromorphes,* Helsingfors 1914.

fasse à la condition $|f(z)-\omega| \geq r$, tandis que l'inégalité $|f(z)-\omega| < r$ est remplie en un certain point z situé à l'intérieur du domaine T'. Ce point z fera alors partie d'un domaine connexe $\Delta_\omega(r)$ bien déterminé, intérieur à T' et défini par les trois conditions suivantes:

(A)
- 1:o La fonction $f(z)$ est holomorphe à l'intérieur et sur le contour de $\Delta_\omega(r)$.
- 2:o A l'intérieur de $\Delta_\omega(r)$ $f(z)$ vérifie l'inégalité $|f(z)-\omega| < r$.
- 3:o Sur le contour de $\Delta_\omega(r)$ on a $|f(z)-\omega| = r$.

S'il y a, dans le domaine T', un point z extérieur au domaine $\Delta_\omega(r)$ où $|f(z)-\omega| < r$, ce point fera partie d'un autre domaine $\Delta_\omega(r)$ jouissant aussi des propriétés (A). Le domaine T' pourra donc renfermer un nombre quelconque de ces domaines $\Delta_\omega(r)$.

Désignons par $z=\varphi(w)$ la fonction inverse de la fonction donnée $w=f(z)$. A tout point fini z situé à l'intérieur ou sur le contour d'un domaine $\Delta_\omega(r)$ correspond un élément déterminé holomorphe ou algébrique de la fonction inverse $\varphi(w)$ (*voir* p. 15 de notre Thèse). Tous ces éléments constituent une certaine branche $\varphi_\Delta(w)$ de $\varphi(w)$ qui est définie à l'intérieur et sur la circonférence du cercle $|w-\omega| = r$. La branche $\varphi_\Delta(w)$ se confond avec l'ensemble des prolongements analytiques de l'un quelconque de ses éléments suivant tous les chemins possibles qui ne s'étendent pas à l'extérieur de ce cercle.

2. Les points singuliers de $\varphi_\Delta(w)$ sont d'une part les *points critiques algébriques*, correspondant aux zéros de la dérivée $f'(z)$ qui font partie de $\Delta_\omega(r)$, et d'autre part les *points transcendants*. On dit que w' est un point transcendant de $\varphi_\Delta(w)$ s'il existe un chemin G, aboutissant à w' et ne sortant pas du cercle $|w-\omega| \leq r$, et un élément de $\varphi_\Delta(w)$ qui peut être prolongé suivant ce chemin jusqu'au point w' et tend vers l'infini lorsqu'on s'approche de ce point.

A G correspond alors, dans le plan des z, une courbe

Γ, faisant partie de $\Delta_\omega(r)$ et allant à l'infini, sur laquelle $f(z)$ tend vers la valeur w'. Inversement, s'il existe dans le plan des z un chemin Γ ne sortant pas de $\Delta_\omega(r)$ et allant à l'infini sur lequel $f(z)$ tend vers une valeur-limite déterminée w', le point w' est pour la branche $\varphi_\Delta(w)$ un point transcendant.

3. Appelons, avec M. Valiron, *chemin de détermination* w' tout chemin du plan des z, ne sortant pas du domaine T et allant à l'infini, sur lequel la fonction $w=f(z)$ tend vers la limite w'. Nous avons établi dans notre Thèse (p. 23) le théorème suivant, lequel jouera dans la suite un rôle important:

(I). *Si à l'intérieur du domaine* $\Delta_\omega(r)$ *l'équation* $f(z)=\omega$ *est dépourvue de racines, ce domaine s'étend à l'infini et renferme un chemin de détermination* ω.

De ce théorème nous avons tiré le suivant (*voir* p. 24 de notre Thèse):

Étant donnés, à l'intérieur du cercle $|w-\omega|=r$, *deux points quelconques,* w_0 *et* w_1, *un chemin* g *qui les joint et un domaine arbitrairement mince* t *qui renferme ce chemin, et, d'autre part, un élément quelconque de la branche* $\varphi_\Delta(w)$ *qui est défini au point* w_0, *on pourra toujours trouver à l'intérieur de* t *un chemin* g' *reliant les points* w_0 *et* w_1, *tel que l'élément considéré puisse être prolongé suivant ce chemin jusqu'au point* w_1.

4. Du théorème (I) du n° précédent on peut tirer la proposition suivante, qui fournit, en un certain sens, un complément au célèbre théorème de M. Picard, suivant lequel une fonction monogène $f(z)$, uniforme dans un certain voisinage d'une singularité essentielle isolée $z=\zeta$, prend dans ce voisinage toute valeur donnée, sauf deux valeurs au plus, en une infinité de points qui admettent $z=\zeta$ comme point-limite:

Soit $w=f(z)$ *une fonction monogène, uniforme dans le voisinage d'une singularité essentielle isolée* $z=\zeta$. *S'il y a*

une valeur $w=\omega$ que la fonction $f(z)$ ne prenne pas dans un certain voisinage du point $z=\zeta$, il existe un chemin continu tendant vers ce point sur lequel la fonction $f(z)$ tend vers la valeur ω [1]).

En effet, si l'on suppose que la valeur ω soit finie et que la singularité essentielle soit à l'infini, ce qui est loisible, on pourra tracer dans le plan des z un cercle C assez grand pour que, à l'extérieur et sur la circonférence de ce cercle, la fonction $f(z)$ soit méromorphe et différente de ω en tout point à distance finie. Sur la circonférence de C l'expression $|f(z)-\omega|$ admet donc un minimum positif r. D'autre part, d'après une propriété fondamentale de la singularité essentielle, il y aura, à l'extérieur de C, des points z où $|f(z)-\omega|<r$. Donc il existe aussi à l'extérieur de C un domaine $\Delta_\omega(r)$ jouissant des propriétés (A), et, puisque l'équation $f(z)=\omega$ y est dépourvue de racines, il résulte du théorème (1) que ce domaine s'étend à l'infini et renferme un chemin de détermination ω. Notre proposition est donc démontrée.

5. Démontrons encore la proposition suivante, qui découle aussi du théorème (I) et qui est, en un certain sens, une généralisation du principe connu suivant lequel une fonction monogène, holomorphe dans un certain domaine, atteint toujours sa plus grande valeur absolue sur le contour de ce domaine:

Si la fonction $F(z)$ est holomorphe à l'intérieur et sur le contour d'un domaine infini T, sauf peut-être pour $z=\infty$, et si l'inégalité $|F(z)|<M$ est vérifiée sur le contour de T, ou bien cette inégalité subsiste encore à l'intérieur du domaine T, ou bien ce domaine renferme un chemin allant à l'infini sur lequel $F(z)$ tend vers ∞.

---

[1]) Cette proposition pourra être en défaut si $z=\zeta$ est point-limite de singularités essentielles de $f(z)$. Un exemple simple est fourni par la fonction $e^{\operatorname{tg} z}$, dont les singularités essentielles $z=(2n+1)\frac{\pi}{2}$ admettent $z=\infty$ comme point-limite. En effet, cette fonction ne prend la valeur zéro en aucun point régulier, et cependant il n'existe aucun chemin allant à l'infini sur lequel elle tendrait vers zéro.

Si l'inégalité $|F(z)|<M$ ne subsiste pas en tout point de T, on pourra trouver dans ce domaine un point où $|F(z)|>M$. On en conclut, en posant $f(z)=\frac{1}{F(z)}$, $\omega=0$ et $r=\frac{1}{M}$, que T renferme un domaine $\varDelta_\omega(r)$ relatif à la fonction $f(z)$. Puisque $f(z)$ ne s'annule pas dans $\varDelta_\omega(r)$, il résulte du théorème (I) que ce domaine s'étend à l'infini et qu'il renferme un chemin qui est de détermination zéro pour la fonction $f(z)$ et, par suite, de détermination ∞ pour $F(z)$.

Faisons observer que, dans l'énoncé ci-dessus, nous n'avons fait aucune restriction relative au contour du domaine T. Ce domaine pourra donc être limité par un nombre quelconque de contours, finis ou infinis.

6. Pour ce qui suit, nous introduirons les notions de *domaine d'indétermination de la fonction $f(z)$ au point $z=\infty$ relatif au domaine T* ou *relatif au contour du domaine T*[1]).

Considérons à cet effet l'ensemble des valeurs w que prend la fonction $w=f(z)$ dans la partie de T extérieure au cercle $|z|=R$. Cet ensemble forme, avec ses points-limites, un ou plusieurs domaines connexes dans le plan des w. Lorsque R croît indéfiniment, ces domaines se réduisent à un ensemble de points, qui sera appelé *domaine d'indétermination de $f(z)$ au point $z=\infty$ relatif au domaine T*. Désignons par D ce domaine d'indétermination.

D'après cette définition, si w_0 appartient au domaine D, il y aura dans T une infinité de points, $z_1, z_2, \ldots, z_n, \ldots$ tendant vers l'infini et tels que $\lim_{n=\infty} f(z_n)=w_0$; et inversement, s'il existe dans T une suite de points jouissant de cette propriété, le point w_0 fera partie de D. D'autre part, si w' est un point extérieur à D, il existera un nombre positif ε tel qu'on ait $|f(z)-w'|>\varepsilon$ en tout point de T extérieur à un certain cercle $|z|=R$.

---

[1]) La notion de domaine d'indétermination d'une fonction monogène en un point critique a été introduite par M. Painlevé (*Voir* par exemple *Notice sur ses travaux scientifiques*, Paris 1900, p. 17).

Le domaine D constitue évidemment un ensemble fermé de points. Par un raisonnement connu on démontre que D forme un continu d'un seul tenant (ou se réduit à un seul point) si le domaine T est d'un seul tenant au voisinage du point à l'infini, c'est-à-dire si, parmi les portions de T qui sont extérieures au cercle $|z|=R$, il n'y en a, quelque grand que soit R, qu'une seule qui s'étende à l'infini [1]). Si le domaine T n'est pas d'un seul tenant au voisinage du point $z=\infty$, le domaine D peut présenter une constitution plus compliquée.

Si D se réduit à un seul point w_0, la fonction $f(z)$ tend uniformément vers w_0 à l'intérieur de T et sur son contour, lorsque z tend vers l'infini.

Considérons maintenant l'ensemble formé par les valeurs que prend la fonction $w=f(z)$ aux points du contour du domaine T qui sont extérieurs au cercle $|z|=R$, et ajoutons à cet ensemble ses points-limites. Lorsque R croît indéfiniment, l'ensemble fermé ainsi obtenu tend vers un ensemble-limite d, qui sera appelé *domaine d'indétermination de $f(z)$ au point $z=\infty$ relatif au contour du domaine T.*

Le domaine d, qui fait évidemment partie du domaine D, constitue un ensemble fermé de points dont la constitution peut être très variée. Les points qui appartiennent au domaine d et ceux qui n'en font pas partie sont caractérisés par des propriétés analogues à celles exposées plus haut relativement au domaine D.

7. Dans la suite nous nous bornerons au cas où le domaine d ne comprend pas tout le plan. Puisque le domaine d fait partie de D, on est naturellement conduit à examiner les points qui constituent la frontière de ce dernier domaine [2]). Nous allons démontrer le théorème suivant:

---

[1]) Ceci arrive toujours et seulement dans le cas où le domaine T admet au plus un contour infini, les autres étant finis.

[2]) Appelons *point de frontière* du domaine D tout point tel qu'il existe dans son voisinage, quelque petit qu'il soit, des points appartenant à D et des points extérieurs à ce domaine. Nous aurons à considérer dans la suite le cas particulier où chaque point du domaine D fait partie d'une certaine courbe. Dans ce cas tout point de D est point de frontière.

Tout point situé sur la frontière du domaine D fait partie du domaine d.

Mais à cet effet il nous faut d'abord établir un lemme.

8. Reprenons le domaine $\Delta_\omega(r)$ du plan des z défini au n° 1. Soit r_1 un nombre positif inférieur à r et soit $\Delta_\omega(r_1)$ un domaine du plan des z jouissant des propriétés (A) où l'on aura remplacé r par r_1. Nous allons démontrer que

Si le domaine $\Delta_\omega(r)$ renferme un domaine $\Delta_\omega(r_1)$ infini, le domaine d'indétermination D de $f(z)$ relatif à $\Delta_\omega(r)$ comprend toute la circonférence $|w-\omega|=r$.

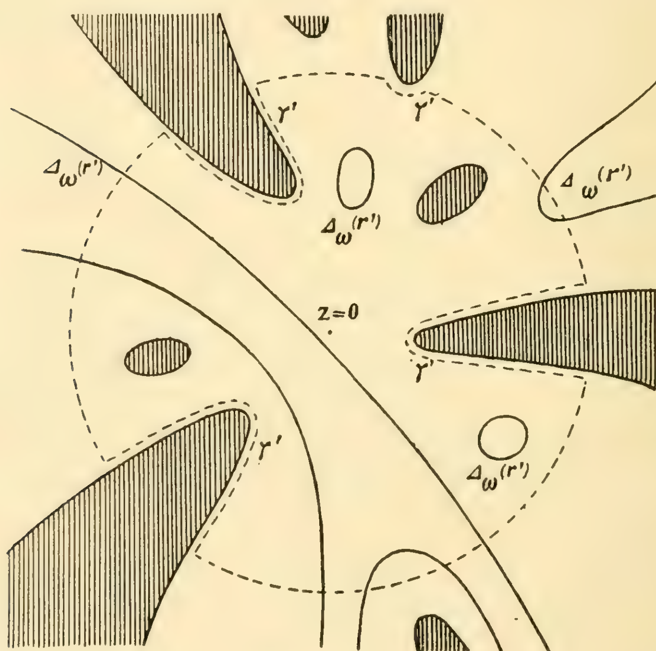
L'énoncé est évidemment vrai si le domaine $\Delta_\omega(r)$ admet une infinité de contours fermés. En effet, ceux-ci auront alors $z=\infty$ comme point-limite, et à chacun d'eux correspondra un certain nombre de tours complets de la circonférence $|w-\omega|=r$.

Admettons donc que le nombre des contours fermés de $\Delta_\omega(r)$ soit fini. Désignons par $\bar{r}$ un nombre quelconque compris entre r_1 et r et considérons les domaines $\Delta_\omega(\bar{r})$ correspondant à $\bar{r}$ et intérieurs à $\Delta_\omega(r)$. Il est clair qu'un domaine $\Delta_\omega(\bar{r})$ quelconque fera toujours partie d'un domaine analogue correspondant à une valeur plus grande de $\bar{r}$. Puisque $\Delta_\omega(r)$ renferme, par hypothèse, un domaine infini $\Delta_\omega(r_1)$, il renferme donc aussi un domaine $\Delta_\omega(\bar{r})$ qui s'étend à l'infini.

Maintenant deux cas peuvent se présenter: ou bien il existe dans $\Delta_\omega(r)$, pour toute valeur $\bar{r}$ entre r_1 et r, une infinité de domaines finis $\Delta_\omega(\bar{r})$, ou bien il n'y en a qu'un nombre limité dès que $\bar{r}$ est égal ou supérieur à un certain nombre r'.

Dans le premier cas il existe dans $\Delta_\omega(r)$, quelque petite que soit la différence $r-\bar{r}$, une infinité de lignes fermées dont chacune correspond à un certain nombre de tours complets de la circonférence $|w-\omega|=\bar{r}$, et, puisque ces lignes sont extérieures les unes aux autres et admettent $z=\infty$ comme point-limite, il s'ensuit bien, d'après la définition du domaine d'indétermination D, que ce domaine comprend tout point de la circonférence $|w-\omega|=r$.

Abordons le second cas, où il n'y a qu'un nombre limité de domaines finis $\Delta_\omega(r')$, et faisons l'antithèse qu'il existe sur la circonférence $|w-\omega|=r$ un point w' extérieur à D. D'après ce qui a été dit au n⁰ 6, ceci implique qu'il existe un nombre positif ε tel qu'on ait $|f(z)-w'|>\varepsilon$ en tout point de T extérieur à un certain cercle $|z|=R$. Prenons ce cercle assez grand pour qu'il traverse un domaine infini $\Delta_\omega(r')$ et pour que, d'autre part, les contours fermés de $\Delta_\omega(r)$



et les domaines finis $\Delta_\omega(r')$ fassent tous partie d'une même portion connexe Δ de $\Delta_\omega(r)$ intérieure à ce même cercle. Traçons ensuite à l'intérieur de Δ des courbes γ' assez voisines des contours infinis γ de $\Delta_\omega(r)$ pour qu'elles soient extérieures les unes aux autres et que le domaine Δ', limité par ces courbes γ' et les arcs de la circonférence $|z|=R$ compris entre elles, renferme intérieurement les contours fermés de $\Delta_\omega(r)$ et les domaines finis $\Delta_\omega(r')$. Il sera alors impossible de tracer dans $\Delta_\omega(r)$ un contour fermé,

entourant le domaine Δ' mais ne rencontrant pas le domaine infini $\Delta_\omega(r')$. D'autre part le module $|f(z)-\omega|$ restera sur le contour de Δ' inférieur à un certain nombre r'' compris entre r' et r.

Puisque $|f(z)-w'|>\varepsilon$ pour $|z|\geq R$, l'équation $f(z)=w'$ n'admet qu'un nombre fini n de racines sur les contours de $\Delta_\omega(r)$ qui sont extérieurs à Δ'. Entourons ces racines de cercles $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_n$, extérieurs les uns aux autres et assez petits pour que, sur leurs circonférences, le module $|f(z)-w'|$ soit inférieur au plus petit des nombres ε et $r-r''$. Ces cercles seront tous extérieurs à Δ'. De plus, si δ désigne le minimum de $|f(z)-w'|$ sur leurs circonférences, l'inégalité $|f(z)-w'|\geq\delta$ sera vérifiée sur tout le contour de la portion de $\Delta_\omega(r)$ qui est extérieure à Δ' et à $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_n$. Donc cette même inégalité subsistera aussi à l'intérieur de la portion considérée de $\Delta_\omega(r)$.

Ceci posé, prenons sur un contour infini de $\Delta_\omega(r)$ un point z quelconque (ce point est nécessairement extérieur à Δ') et prolongeons l'élément correspondant de $\varphi_\Delta(w)$ (*voir* n⁰ 1) dans le sens positif suivant un chemin S qui contourne $n+1$ fois le point $w=\omega$ et qui reste compris entre les circonférences $|w-\omega|=r$ et $|w-\omega|=r-\delta$, ce qui est possible d'après le dernier théorème du n⁰ 3. Le chemin correspondant Σ que décrira le point $z=\varphi_\Delta(w)$ sera intérieur à $\Delta_\omega(r)$, mais extérieur au domaine Δ', sur le contour duquel $|f(z)-\omega|<r''<r-\delta$, et aux domaines $\Delta_\omega(r')$. Chaque fois que le point w, en décrivant le chemin S, passe par le cercle $|w-w'|<\delta$, le point z de Σ traversera l'un des cercles $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_n$, d'où il suit que, avant que le point w n'arrive au bout du chemin S, le point z aura passé deux fois par un même cercle $\varkappa_\nu$. Si l'on relie alors les deux segments de Σ intérieurs à $\varkappa_\nu$ par un chemin compris dans ce même cercle et dans $\Delta_\omega(r)$, on aura un chemin fermé Σ', intérieur à $\Delta_\omega(r)$ mais extérieur à Δ' et aux domaines $\Delta_\omega(r')$, sur lequel la variation de l'argument de $(w-\omega)$ est égale à un multiple entier positif de 2π.

D'après ce qui a été dit plus haut, Σ' ne saurait entourer le domaine Δ', et la fonction $f(z)-\omega$ est donc ré-

gulière à l'intérieur de cette courbe. Il en résulte, d'après le principe classique qui concerne la variation de l'argument d'une fonction monogène, qu'il existe à l'intérieur de Σ' au moins un point où $f(z)$ prend la valeur ω. Donc Σ' devrait forcément entourer un domaine fini $\Delta_\omega(r')$ et par suite aussi le domaine Δ', puisque celui-ci renferme tous les domaines finis $\Delta_\omega(r')$. Nous sommes donc arrivés à une contradiction, et notre lemme est par suite complètement démontré.

9. Nous pouvons maintenant facilement démontrer le théorème énoncé au n⁰ 7.

Faisons l'antithèse qu'il existe sur la frontière du domaine D un point ω qui ne fasse pas partie du domaine d. D'après ce qui a été dit au n⁰ 6, ceci implique qu'il existe à l'intérieur de T, dans un voisinage quelconque du point $z = \infty$, des points z où la valeur de $f(z)$ est arbitrairement voisine de ω, tandis que, sur les portions du contour de T qui sont extérieures à un cercle $|z| = R$ suffisamment grand, le module $|f(z) - \omega|$ est supérieur à un certain nombre positif ε.

Traçons un cercle $|z| = R' (> R)$ tel que, sur les arcs de sa circonférence qui sont intérieurs à T, la valeur de $f(z)$ soit distincte de ω. Parmi les portions infinies de T qui sont extérieures au cercle $|z| = R'$, il y en a une au moins, T', telle que le domaine d'indétermination de $f(z)$ relatif à cette portion comprenne la valeur ω. Sur le contour de T' le module $|f(z) - \omega|$ admet donc un certain minimum positif r'.

Traçons ensuite dans le plan des w un cercle $|w - \omega| = r (< r')$ tel qu'un certain arc s de sa circonférence soit extérieur au domaine D, ce qui est possible puisque le point ω fait partie de la frontière du domaine D et que celui-ci constitue un ensemble fermé de points.

Ceci posé, considérons les domaines $\Delta_\omega(r)$ qui sont intérieurs à T' (*voir* p. 2). Puisque le point ω fait partie du domaine d'indétermination de $f(z)$ relatif à T', il existe à l'intérieur de T', dans un voisinage quelconque du point $z = \infty$, des points z appartenant à l'un de ces domaines

$\varDelta_\omega(r)$. Il doit donc exister dans T' soit une infinité de domaines finis $\varDelta_\omega(r)$, soit un domaine infini $\varDelta_\omega(r)$ au moins.

Or la première de ces éventualités est impossible, puisqu'au contour d'un domaine fini $\varDelta_\omega(r)$ correspond un ou plusieurs tours complets de la circonférence $|w - \omega| = r$, d'où il suit que le domaine D devrait comprendre toute cette circonférence, contrairement à ce que nous avions admis. Donc il existe un domaine $\varDelta_\omega(r)$ infini.

Prenons un nombre $r_1 (< r)$ tel qu'un certain arc s_1 de la circonférence $|w - \omega| = r_1$ soit extérieur à D. Par le même raisonnement que plus haut on conclut qu'il y a dans T' un domaine infini $\varDelta_\omega(r_1)$ au moins. Considérons l'un de ces domaines $\varDelta_\omega(r_1)$ et le domaine $\varDelta_\omega(r)$ qui le renferme. D'après le lemme du n^0 précédent, le domaine d'indétermination relatif à ce domaine $\varDelta_\omega(r)$, et par suite aussi le domaine D, devrait comprendre toute la circonférence $|w - \omega| = r$. Nous nous heurtons ainsi à la même contradiction que dans la première hypothèse, et notre proposition est donc démontrée.

10. Cette proposition peut être complétée par la suivante:

S'il existe une valeur ω faisant partie de D, mais extérieure à d, que la fonction $f(z)$ ne prend qu'en un nombre fini de points du domaine T, ce domaine renferme un chemin de détermination ω [1]).

La démonstration est immédiate. En effet, il suit de l'hypothèse qu'on peut choisir un nombre R assez grand pour que la fonction $f(z)$ soit différente de ω dans les portions de T extérieures au cercle $|z| = R$, et que le module $|f(z) - \omega|$ reste supérieur à un certain nombre positif r' sur le contour de chacune de ces portions. Puisque ω fait partie de D, il y a d'autre part dans le domaine T, à l'extérieur dudit cercle, des points z où le module $|f(z) - \omega|$ est inférieur à tel nombre r qu'on voudra. En prenant

---

[1]) Si le point ω n'est pas extérieur à d, le théorème peut être en défaut.

$r<r'$, on voit donc que le domaine T renferme un domaine $\Delta_\omega(r)$ qui est extérieur au cercle $|z|=R$, et, puisque l'équation $f(z)=\omega$ y est dépourvue de racines, ce domaine s'étend à l'infini et renferme un chemin de détermination ω, d'après le théorème (I) du n⁰ 3.

11. En serrant les hypothèses on pourra préciser un peu les résultats précédents. Appelons, pour abréger, un ensemble fermé de points *simplement connexe* s'il est continu et si, d'autre part, deux points quelconques extérieurs à cet ensemble peuvent être reliés par un chemin entièrement extérieur à ce même ensemble. En conservant les notations précédentes, on conclut du théorème du n⁰ 7:

Si le domaine d se compose d'un nombre limité d'ensembles simplement connexes distincts, le domaine D ou bien se confond avec d, ou bien comprend tout le plan.

Dans le cas simple où d se réduit à un seul point, c'est-à-dire où la fonction $f(z)$ tend vers une limite déterminée w_0 sur le contour de T lorsque z s'éloigne vers l'infini, il suit de ce théorème que $f(z)$ ou bien tend uniformément vers w_0 dans le domaine T, ou bien y prend, à une distance aussi grande qu'on voudra de l'origine, des valeurs arbitrairement voisines d'une valeur donnée quelconque. Ceci résulte d'ailleurs aussi d'un théorème établi récemment par M. Lindelöf[1]).

De la proposition du n⁰ précédent il résulte de plus que, si $f(z)$ tend vers w_0 sur le contour de T, sans tendre uniformément vers w_0 à l'intérieur de T, et s'il y a une valeur $\omega (\neq w_0)$ que $f(z)$ ne prend qu'en un nombre fini de points de T, ce domaine renferme un chemin de détermination ω.

Si, en particulier, le domaine T est d'un seul tenant au voisinage du point à l'infini (*voir* n⁰ 6), le domaine D sera aussi d'un seul tenant. Dans ce cas, le théorème précédent nous apprend que, si le domaine d se compose de

---

[1]) Ernst Lindelöf: *Sur un principe général de l'Analyse et ses applications à la théorie de la représentation conforme*, Acta Soc. Sc. Fennicae, Tom. XLVI, 1915, p. 9.

deux ou plusieurs ensembles simplement connexes distincts, le domaine D comprend tout le plan. Dans le cas simple où le domaine T n'admet qu'un seul contour sur les branches duquel la fonction $f(z)$ tend vers des limites différentes, ce résultat se déduit d'un autre théorème de M. Lindelöf[1]).

12. En se servant de la fonction modulaire, M. Lindelöf a déduit des résultats cités plus haut un théorème plus précis[2]), d'après lequel une fonction monogène $f(z)$ qui est méromorphe dans un domaine infini T, limité par un seul contour infini, et qui converge vers des limites différentes sur les deux branches de ce contour, prend à l'intérieur du domaine toute valeur donnée en une infinité de points, sauf peut-être deux valeurs au plus.

En nous appuyant sur ce théorème nous pouvons démontrer le suivant:

Si $f(z)$ est une fonction monogène, méromorphe à l'intérieur et sur la frontière d'un domaine infini T limité par un seul contour, et si D et d sont les domaines d'indétermination de $f(z)$ au point $z=\infty$ relatifs au domaine T et à son contour, il existe deux valeurs au plus, faisant partie de D mais extérieures à d, que la fonction $f(z)$ ne prend qu'en un nombre fini de points de T.

Il suit d'abord de la proposition du n⁰ 10 que, s'il existe deux de ces valeurs exceptionnelles, ω_1 et ω_2, le domaine T renferme deux chemins Γ_1 et Γ_2 de détermination ω_1 et ω_2 respectivement. En appliquant maintenant le théorème de M. Lindelöf rappelé ci-dessus à la portion T_1 de T limitée par Γ_1 et Γ_2 et située à l'extérieur d'un certain cercle, on conclut que $f(z)$ prend toute valeur donnée, sauf deux au plus, en une infinité de points de T_1. Mais, puisque ω_1 et ω_2 sont par hypothèse des valeurs exceptionnelles, $f(z)$ y prend donc toute autre valeur, d'où suit l'exactitude de notre assertion.

---

[1]) *Loc. cit.*

[2]) *Loc. cit.* p. 13.

13. Remarquons encore que le théorème de M. Picard rappelé au n⁰ 4 découle immédiatement du théorème de M. Lindelöf et de notre proposition (I) du n⁰ 3. En effet, d'après cette dernière proposition, si ω_1 et ω_2 désignent deux valeurs exceptionnelles au voisinage de la singularité essentielle ($z=\infty$), il existe deux chemins Γ_1 et Γ_2 de détermination ω_1 et ω_2 respectivement. En appliquant, comme au n⁰ 12, à ces chemins le théorème de M. Lindelöf, on trouve donc celui de M. Picard.

14. Appliquons maintenant les résultats précédents à un domaine $\Delta_\omega(r)$ infini (*voir* n⁰ 1). D'après la définition même de ce domaine, le domaine d'indétermination D de $f(z)$ relatif à $\Delta_\omega(r)$ ne s'étend pas à l'extérieur du cercle $|w-\omega| < r$, et le domaine d'indétermination d relatif à son contour est formé uniquement de points de la circonférence $|w-\omega| = r$. Il en résulte, d'après le théorème du n⁰ 7, que le domaine D ou bien comprend tout le cercle $|w-\omega| \leqq r$, ou bien se confond avec d. Nous allons démontrer que

Si D ne comprend pas tout le cercle $|w-\omega| \leqq r$, il se réduit à un ensemble partout discontinu de points de sa circonférence.

Soit r_1 un nombre positif quelconque inférieur à r. Puisque, en vertu de notre hypothèse, D ne comprend aucun point intérieur à la circonférence $|w-\omega| = r$, les domaines $\Delta_\omega(r_1)$ intérieurs à $\Delta_\omega(r)$ seront tous finis et leur nombre limité. Or il résulte du principe qui concerne la variation de l'argument d'une fonction monogène que, dans l'un quelconque des domaines $\Delta_\omega(r_1)$, la fonction $f(z)$ prend toute valeur appartenant au cercle $|w-\omega| \leqq r_1$ le même nombre de fois. Ceci restant vrai quelque petite que soit la différence $r-r_1$, $f(z)$ prend donc dans $\Delta_\omega(r)$ toute valeur w intérieure à la circonférence $|w-\omega|=r$ le même nombre n de fois. Puisque la fonction $f(z)$ est holomorphe sur le contour de $\Delta_\omega(r)$, il s'ensuit qu'elle n'y saurait prendre aucune valeur w de la circonférence $|w-\omega|=r$ qu'en n points au plus. Donc le domaine $\Delta_\omega(r)$ n'a qu'un nombre fini de contours fermés.

De ce qui précède on conclut que, sur tout contour infini de $\Delta_\omega(r)$, la fonction $f(z)$ tend vers une valeur déterminée, et que c'est l'ensemble de ces valeurs et de leurs points-limites qui constitue le domaine d.

Considérons maintenant un arc quelconque s_0 de la circonférence $|w-\omega|=r$. Nous ferons voir que cet arc, quelque petit qu'il soit, comprend nécessairement un point extérieur au domaine d.

Admettons un moment que tout point de s_0 appartienne à d. D'après ce qui précède il existerait donc un contour infini γ_1 de $\Delta_\omega(r)$ sur lequel $f(z)$ tend vers une valeur faisant partie de l'arc s_0 et distincte de ses extrémités. Sur ce contour γ_1 on peut donc trouver un segment fini σ_1 tel que les valeurs qu'y prend $f(z)$ remplissent une certaine portion s_1 de s_0. Puisque tout point de s_1 fait partie de d, on pourra ensuite trouver un contour infini γ_2, autre que γ_1, sur lequel $f(z)$ tend vers une valeur faisant partie de l'arc s_1 et distincte de ces extrémités, et sur ce contour γ_2 un segment σ_2 auquel correspond une certaine portion s_3 de s_2. A l'arc s_3 correspondent ainsi deux arcs distincts du contour de $\Delta_\omega(r)$, à savoir σ_2 et une certaine portion du segment σ_1. Cette conclusion peut être répétée un nombre arbitraire de fois, d'où suit qu'il existe un arc de la circonférence $|w-\omega|=r$ auquel correspond un nombre arbitrairement grand d'arcs distincts du contour de $\Delta_\omega(r)$. Or cette conclusion implique une contradiction, puisque nous avons vu que $f(z)$ ne saurait prendre une valeur donnée de la circonférence $|w-\omega|=r$ qu'en n points au plus du contour de $\Delta_\omega(r)$.

Donc l'ensemble d est bien partout discontinu sur la circonférence $|w-\omega|=r$, et notre théorème est par suite démontré.

On voit que, si le domaine D ne comprend pas tout le cercle $|w-\omega|\leq r$, il renfermera un nombre fini ou infini de points, suivant que le nombre des contours infinis du domaine $\Delta_\omega(r)$ est fini ou infini. Il s'ensuit en particulier, que

Si le domaine $\Delta_\omega(r)$ *n'admet qu'un seul contour infini, le domaine D ou bien comprend tout le cercle* $|w-\omega|\leq r$, *ou bien se réduit à un seul point de sa circonférence.*

15. A l'aide de la théorie de la représentation conforme, la proposition établie au début du n⁰ précédent peut être généralisée comme il suit:

Si la fonction $f(z)$ *est méromorphe à l'intérieur et sur le contour d'un domaine infini T et si à tout point du contour de T correspond, en vertu de la relation* $w=f(z)$, *un point d'une courbe analytique simple fermée S du plan des w, tandis qu'à tout point intérieur à T correspond un point intérieur à S, le domaine D ou bien se confond avec l'ensemble des points situés à l'intérieur de S et sur cette courbe, ou bien se réduit à un ensemble partout discontinu de points de la courbe S* [1]).

La courbe S peut évidemment aussi s'étendre à l'infini. Alors on suppose qu'à tout point intérieur à T correspond un point situé d'un côté déterminé de S.

16. Signalons enfin quelques applications simples du théorème précédent aux fonctions entières qui peuvent être utiles pour l'étude de leurs fonctions inverses.

Soit $w=f(z)$ une fonction entière et prenons comme courbe S une droite du plan des w, soit l'axe réel. Toutes les courbes du plan des z où $f(z)$ est réelle s'étendent à l'infini en deux directions, puisque $f(z)$ ne devient infinie pour aucune valeur finie de z, et divisent par suite le plan des z en domaines (T) satisfaisant aux conditions du théorème précédent. De deux domaines (T) contigus l'un correspond à la moitié supérieure, l'autre à la moitié inférieure du plan des w. Sur chaque branche infinie du contour

[1]) Remarquons que, pour que cette assertion soit vraie, il ne suffit pas de supposer que le domaine d se confonde avec S et qu'à tout point intérieur à T corresponde un point intérieur à S. C'est ce que montre par exemple la fonction $w=e^z$, si l'on prend pour T le domaine compris entre l'axe imaginaire et la courbe $x=-\frac{1}{1+y^2}$ $(z=x+iy)$. Ici les domaines d et D se confondent tous deux avec la circonférence $|w|=1$.

d'un de ces domaines $f(z)$ varie toujours dans le même sens, et tend vers une valeur déterminée. Sur deux de ces branches qui sont contiguës, c'est-à-dire qui ne sont séparées par aucun autre contour, $f(z)$ tend vers la même valeur.

D'après le théorème précédent, le domaine D relatif à un domaine donné T ou bien comprend tout le demi-plan correspondant, ou bien se réduit à un ensemble partout discontinu de points situés sur l'axe réel. Dans le premier cas le domaine d comprend tout l'axe réel, d'après le théorème du n⁰ 7. Dans ce cas le domaine T admet nécessairement une infinité de contours, sans quoi le domaine d se réduirait à un nombre limité de points. Si, au contraire, le domaine D constitue un ensemble partout discontinu de points, il résulte du raisonnement donné au n⁰ 14 que la fonction $f(z)$ prend toute valeur donnée faisant partie du demi-plan correspondant dans le même nombre n de points intérieurs à T. Ce domaine est donc représenté par la fonction $w=f(z)$ sur une surface de Riemann à n feuillets, étendue sur la moitié considérée du plan des w.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 26.

Kvarts-kvicksilverlampans linjespektrum

av

Harald Lunelund.

(Meddelanden från fysikaliska laboratoriet vid Universitetet i Helsingfors. N:o 30.)

Genom en mångfald spektralanalytiska undersökningar har påvisats, att såväl antalet spektrallinjer i ett linjespektrum som de enskilda linjernas intensitet varierar med ljuskällan. Resultatet beror dessutom av den använda spektralapparatens konstruktion, ljusstyrka, dispersion m. m., varför olika forskares resultat stundom betydligt avvika från varandra.

Ändamålet med föreliggande undersökning var att medels ett *konkavgitter*, som tillhör Universitetets fysikaliska laboratorium, bestämma de spektrallinjer, en *kvarts-kvicksilverlampa* utsänder. Såväl den synliga som den ultravioletta delen av kvicksilvrets linjespektrum, vilka erhöllos med tillhjälp av gittret, fotograferades, och spektrogrammen utmättes med ett mikroskop. Därjämte anställdes inom spektrums synliga del okulära undersökningar med ett stort *spektroskop* för direkt seende.

Bland de undersökningar, som tidigare anställts inom kvicksilverspektrum, anföras på grund av utrymmesskäl

blott följande: Hermann[1]), Stiles[2]), Kayser och Runge[3]), Stark[4,5,12]), Eder och Valenta[6]), Exner och Haschek[7]), Lehmann och Straubel[8]), Huff[9]), Paschen[10]), Wiedmann[11]) samt Mc Lennan[13]).

Apparater och försöksanordning.

Konkavgittret, levererat av firman Brashear Co., Pittsburgh, U. S. A. har en krökningsradie av 183 cm. Den delade ytans storlek är 3.6×4.9 cm, antalet linjer per mm 585. Totalantalet linjer stiger till 28685. Gittrets praktiska upplösningsförmåga utgör 90 % av dess teoretiska $\frac{\lambda}{d\lambda}$, således i runt tal 26000 i spektrum av första, 52000 i spektrum av andra ordningen. Då för separering av de gula D-linjerna erfordras en upplösande kraft av minst 1000,

[1]) H. Hermann, Messung der Wellenlängen rother Linien in einigen Bogenspectren. Dissert. Tübingen 1904; Ann. d. Phys. (4) *16* p. 684 (1905).

[2]) Harold Stiles, A determination of wave-lengths (international system) for the arc and spark spectrum of mercury. Astrophys. J. *30* p. 48 (1909).

[3]) H. Kayser und C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente IV. Abhandl. Berlin. Akad. 1891; Wiedem. Ann. *43* p. 384 (1891).

[4]) J. Stark, Ueber zwei Linienspectra des Quecksilbers. Ann. d. Phys. (4) *16* p. 490 (1905).

[5]) J. Stark, Bericht über die Verbreiterung von Spektrallinien. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. *12* p. 349 (1916).

[6]) J. M. Eder und E. Valenta, Ueber die verschiedenen Spectren des Quecksilbers. Denkschr. Wien. Akad. *61* p. 401 (1894), Wiedem. Ann. *55* p. 479 (1895).

[7]) F. Exner und E. Haschek, Tabelle der Funkenspectra. Wien 1902.

[8]) H. Lehmann und R. Straubel, Ultraviolett des Quecksilberspectrums. Ann. d. Phys. (4) *7* p. 909 (1902).

[9]) W. B. Huff, The spectra of mercury. Astrophys. J. *12* p. 103 (1900).

[10]) F. Paschen, Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber, Ann. d. Phys. (4) *30* p. 746 (1909).

[11]) G. Wiedmann, Das Bogenspektrum des Quecksilbers im sichtbaren und roten Teil, Ann. d. Phys. (4) *38* p. 1041 (1912).

[12]) J. Stark, Zur Diskussion der Seriensysteme des Quecksilbers, Ann. d. Phys. (4) *42* p. 238 (1913).

[13]) J. C. Mc Lennan, On the Series Lines in the Arc Spectrum of Mercury, Proc. Roy. Soc. *87* p. 256 (1912).

kunde således i spektrum av första ordningen, en våglängdsdifferens av 0.23 Å. bestämmas. Vid mätningarna motsvarade 1 mm på plåten 9 Å. I likhet med andra gitter kan även laboratoriets exemplar vid stark överexponering giva falska linjer (ghosts, Geister), men deras intensitet är i jämförelse med huvudlinjernas så ringa, att man i de flesta fall väl kan skilja dem från de verkliga linjerna.

Gittrets uppställning var den vanliga Rowlandska. Ljuset från kvartslampan koncentrerades vanligen genom en Steinheil-lins på den medels mikrometer reglerbara spalten, den ultravioletta delen av spektrum fotograferades utan lins. Observationerna gjordes i riktning av gitternormalen.

För fotografering av spektrum begagnade jag följande anordning. En båge av trä med samma krökning som den Rowlandska cirkeln fästades vid en träskiva, som fastskruvades i bordet. Längs denna båge kunde kassetten förskjutas åt sidorna samt dessutom uppåt och nedåt för att möjliggöra flere expositioner på samma plåt. För skarp inställning med mattskiva var bågen försedd med en mikrometerskruv. Gittret självt var medels skruvar vridbart i tre mot varandra vinkelräta riktningar.

Vid expositionerna begagnade jag Imperial plåtar, (9×12 cm) — för de röda linjerna »pankromatiska», för de gula och gröna »ortokromatiska» plåtar, för spektrums violetta och ultravioletta del »Special sensitive». Som framkallning användes Rodinal.

Utmätningen av spektrogrammen skedde med ett Leitz-mikroskop, som var försett med okularmikrometer. Härvid betjänade jag mig av några intensiva, noggrannt bestämda linjer t. ex. 5790.87; 5460.94; 4358.50 Å. (Hartmanns »R»-system) såsom »normaler» och bestämde, utgående från dem, de övriga linjerna. Våglängderna anges liksom hos Stark [4]) samt Eder och Valenta i hela och tiondedels Ångström-enheter. Kayser och Runge, vilka begagnade ett konkavgitter av största slag, utsätta även hundradedels, Stiles t. o. m. tusendedels Å. Emellertid må påpekas att en spektrallinjes våglängd i någon man beror av yttre omständigheter (Stark [5]).

Vid de okulära undersökningarna begagnade jag ett starkt dispergerande spektroskop »à vision directe» från Heele i Berlin.

Kvarts-kvicksilverlampan var levererad av Heraeus i Hanau a. M. För att skona lampan, som under krigstiden är oersättlig, gjordes mätningarna uteslutande vid en och samma jämförelsevis ringa strömstyrka, 5 ampère. Polspänningen utgjorde i början 30 volt, men sjönk snart något.

Spaltbredden varierade vid fotograferandet mellan 0,04 och 0,15 mm, expositionstiderna mellan 2 minuter och 2 timmar.

Undersökningens resultat framgå av tabellerna. Stiles' samt Eders och Valentas mätningar ha anförts på grund av de många spektrallinjer de omfatta, Starks resultat främst, emedan han begagnade en kvartslampa. Dock hade den av Stark använda spektrografen en relativt ringa dispersion, varjämte dess optik (uviolglas) ej tillät mätningar för kortare våglängder än 3342 Å. Kaysers och Runges noggranna, med ett stort konkavgitter utförda våglängdsbestämningar, som omfatta ett mindre antal linjer, äro på grund av utrymmesskäl anförda blott för spektrums ultravioletta del efter 3342 Å., Wiedmanns mätningar däremot för den intervall, där de äro säkrast, d. v. s. för våglängder större än 4000 Å.

Stiles bestämningar äro hänförda till Fabry's och Perot's normaler (5790.659, 5769.598, 5460.742, 4358.343).

Förkortningar:	R	betyder	omvänd (reversed)
	u, U	»	oskarp (unscharf)
	ur	»	oskarp mot rött
	uv	»	» » violett
	s	»	skarp.

Under vissa urladdningsbetingelser uppkommer hos kvicksilver ett linjerikare spektrum än de nedan anförda. Linjer därur äro betecknade med en stjärna t. ex. 2972.8 *).

Stiles [2]) Ljusbåge i luft		Hermann [1]) Ljusbåge i luft		Wiedmann [11]) Ljusbåge i vacuum		Eder o. Valenta [6]) Geisslerrör		Förf. Ljusbåge i vacuum	
7081.96	1	7082.72	1	7082.273	4	—		7082.3	2
—		—		7044	1	—		7045	1
6907.47	4	6907.93	4	6907.776	10	—		6907.7	4
6716.315	1	6716.84	1	6716.680	5	—		6716.6	2
6234.31	2	6234.62	10	6234.556	8	—		6234.5	5
6123.48	1	6123.78	10	6123.672	6	—		6123.8	3
6072.66	1	6073.01	10	6072.839	5	—		6072.9	2
		Stark [4]) Ljusbåge i vacuum							
5888.789	3	5889.1	1 u	5890.382	U 3	5889.1	4	5889.2	2
71.301	3 u	72.1	1	72.337	2	72.1	6	72.2	1
—		--		68.28	1	—		67.5	1
—		64.4	1	—		—		64.6	1
59.49	1 u	—		59.538	ur 4	—		59.6	u 1
—		—		38.988	1	—		38.9	1
—		—		21.678	3	19.1	1	21.5	1
—		—		03.774	ur 4	04.3	1	03.8	u 1
5790.659	10	5790.5	10 R	5790.873	10	5790.5	10	5790.9	10
89.521	2	—		89.875	4	—		89.8 **)	2
69.598	10	69.5	10 R	69.811	10	69.5	10 v	69.8	10
5675.811	1	5679.1	5	5676.075	5	5679.1	8	5676.5	2
—		—		—		—		70.4	2
—		5557.6	2	—		5553.6	2	5555.8	1
—		—		5549.500	uv	—		49.1	1
—		—		—		5490.0 *)	3	5490.0?	1
—		—		—		76.3 *)	4	75.7?	1
5460.742	10	5461.0	10	5460.944	10	61.0	10 u	60.9	10
—		—		—		55.0 *)	3	53.7?	1
—		—		—		43.2 *)	3	43.0?	1
5425.245	10 u	—		—		5426.5	8	24.7	1
5399.986	1	5398.5	1	--		—		5399.5	1
—		—		—		—		95.6	1
—		93.4	1	5393.698	1	—		93.5	1

**) Fotograferad i spektrum av andra ordningen.

Stiles [2]) Ljusbåge i luft		Stark [1]) Ljusbåge i vacuum		Wiedmann [11]) Ljusbåge i vacuum		Eder o. Valenta [6]) Geisslerrör		Förf. Ljusbåge i vacuum	
—		—		5385.99	1	—		5385	1
—		5373.2	2	—		—		73.3	1
—		65.5	3	65.250	U 3	5365.5	4	65.4	2
5354.290	1 u	—		54.240	ur 4	—		54.3	2
—		—		16.870	uv 3	—		15.8	2
—		—		5290.3	2	5288.7	1	5290.6	1
—		—		19.1	2	5218.0	2	18.0	1
5162.285	1	—		5166.0	1	5163.2	1	5166.0	1
—		—		38.258	2	—		37.6	1
—		5135.6	1	—		—		35.6	1
—		—		29	1	—		27.8	1
—		21.2	1 u	20.830	ur 3	—		21.1	u 2
—		—		09	1	—		09.2	1
—		—		02.600	uv 2	5101.5	1 u	02.6	u 1
—		—		5046.000	U 2	5047.0	1 u	5047.0	u 1
5025.563	0	—		25.818	3	—		26.0	1
4980.585	1	4981.3	1	4980.995	ur 3	—		4981.3	1
73.425	5	74.0	1 u	70.305	1	4974.0	1 u	70.0	1
60.427	2 u	59.7	2	60.500	U 5	59.7	6	60.6	u 2
16.051	5	16.4	5	16.180	5	16.4	4	16.4	4
4898.789	1	—		4897.1	1	4896.7	1	4896.6	1
—		4890.0	1 u	90.450	ur 2	—		90.4	1
—		82.0	1 u	83.3	1	—		82.2	1
—		—		—		66.9	1 u	65.8	2
—		—		—		—		60.2	2
—		—		—		—		54.7	1
25.624	3	26.0	1 u	27.3	2	26.0	4	26.0	1
—		4729.9	1 u	—		—		4729.6	1
—		—		4723.0	1	—		24.4	1
4470.598	2	—		—		4470.5	1	4470.1	1
—		—		—		4391.9	1	4392.0	1
4378.629	3	—		—		78.7	1 u	78.6	3
—		—		—		72.6	1 u	72.6	1
58.343	10	4358.6	10	4358.504	10	58.6	10 u	58.5	10
47.504	6	47.7	4	47.617	6	47.7	5	47.7	7

Stiles[2] Ljusbåge i luft		Stark[4] Ljusbåge i vacuum		Wiedmann[11] Ljusbåge i vacuum		Eder o. Valenta[6] Geisslerrör		Förf. Ljusbåge i vacuum	
4343.638	2	4344.2	1	4343.793	2	—		4343.8	2
39.245	4	39.5	6	39.323	6	4339.5	4	39.4	5
4108.899	2	4109.1	4	4108.170	6	4109.1	2	4108.2	2
4077.842	6	4078.1	7	4077.860	9	4078.1	4	4077.9	7
—		—		—		57.9	2	57.9	2
46.557	10	46.8	10	46.646	10	46.8	10 u	46.7	9
40.491	1	—		—		40.7	2 u	40.7	1
				Eder o. Valenta[6] Gnista					
3983.963	3	3984.1	10	3984.1	8	3984.1	8 u	3984.1	8
06.478	4	06.6	7	06.6	1	06.6	2	06.6	7
01.965	2	00.1	5	—		02.1	1 u	02.1	4
3860.294	1	3860.4	5	3859.9	3 v	3859.9	3 u	3860.9	2
—		20.6	5 u	20.6	3	20.6	4 u	20.6	3
01.665	2	01.5	3	01.5	1	01.5	2	01.7	3
3789.818	1 u	3790.4	6 u	3790.4	8	3790.4	8 u	3790.1	u 3
71.010	3	70.7	4 u	70.7	3	70.7	3 u	70.7	1
51.737	2	51.8	4	51.8	4	51.8	4 u	51.7	2
04.28	3	03.4	4	—		—		03.8	7
3680.008	5	3680.7	2	3680.7	4	3680.7	4 r	3682.1	4
63.274	3	63.3	10 R	63.3	9	63.3	9	63.3	9
62.881	2	—		—		—		62.9	1
—		—		—		—		59.6	1
—		—		—		—		58.5	1
54.832	6	54.9	10 R	54.9	8	54.9	8	54.9	9
—		—		—		—		52.2?	1
50.144	8	50.3	10 R	50.3	10	50.3	8	50.3	9
—		45.4	1	—		—		45.5	2
—		—		—		—		31.0 **)	2
—		—		—		—		26.2	1
—		16.0	2	18.6	1	—		16.0	1
07.601	5	—		07.6	1	—		07.4	1
3592.97	1 u	3593.1	4 Bd	93.2	1	—		3593.1	2

**) Exner o. Haschek[7]), gnista, 3630.8 i 1.

Stiles [2]) Ljusbåge i luft		Stark [4]) Ljusbåge i vacuum		Eder o. Valenta [6]) Gnista		Eder o. Valenta [6]) Geisslerrör		Förf. Ljusbåge i vacuum	
—		3591.4	1	3590.9	1	—		3591.4	1
—		79.9	2	—		—		79.7	1
3561.737	1	61.5	5	61.5	6	3561.5	8 u	61.7	3
—		59.4	2	—		—		59.2	1
43.70	1 U	43.7	6	43.7	6	43.7	6	43.7	u 5
—		—		—		—		25.2	1
—		02.6	2	—		—		03.2	1
—		—		—		—		3478.9	1
3451.04	1	—		3451.8	2	—		47.4	1
34.16	1	34.7	1 u	—		—		34.4	1
3391.04	1 U	3390.5	3 u	3390.5	8	3390.5	6	3390.4	u 3
—		—		71.3	1	—		71.6	1
66.355	3	67.0	1 u	66.7	1 u	66.7	1	67.0	1
—		—		—		—		59.2	1
51.61	1	51.5	2	51.5	4	51.5	1	51.5	1
—		—		—		—		45.9	1
41.479	6	41.7	8	41.7	8	41.7	8	41.7	8
—		Kayser o. Runge [3]) Ljusbåge i luft		—		—		37.2	1
30.685	1	—		30.9	1 u	—		32.9	1
—		—		—		—		23.8	1
—		—		—		—		19.5	1
—		—		3158.5	1	—		3157.6	1
3144.550	2	3144.61	2 r	44.6	2	—		44.4	2
—		35.89	2 u	—		—		35.9	2
31.845	4	31.95	8 R	31.8	10	3131.8	10	31.9	10
31.562	4	31.66	8 R	—		—		31.5	10
25.617	5	25.78	10 R	25.8	10	25.8	10	25.8	10
16.236*)	3	—		—		16.5 *)	1	15.3	3
07.659*)	1	—		—		07.7 *)	1	06.8	1
—		3095.35	1 u	3095.4	1 u	—		3095.8	1
—		85.41	1 U	85.4	1 u	—		85.4	1
—		50.58	1 U	51.0	1	—		50.0	1
—		38.69	4 r	—		—		39.8	1

Stiles [2]) Ljusbåge i luft		Kayser o. Runge [3]) Ljusbåge i luft		Eder o. Valenta [6]) Gnista		Eder o. Valenta [6]) Geisslerrör		Förf. Ljusbåge i vacuum	
—		—		—		—		3037.6	4
3027.494	3	3027.66	2 r	—		3027.6	4	27.6	4
25.617	2	25.79	—	—		25.9	1	25.7	3
23.485	4	23.64	2 r	—		23.7	6	23.6	5
21.502	5	21.68	5 R	3021.6	8 u	21.6	8	21.6	7
—		11.17	1 U	—		—		11.9	1
07.161		07.02	2 v	07.0	1 u	—		07.2	1
2973.049*)	2	—		—		2972.8*)	1	2971.4	1
67.276	5	2967.64		2967.4	10 u	67.4	10	67.5	10
—		—		—		53.3*)	1 u	51.7	1
25.386	4	25.51	8 r	25.5	3 r	25.5	5	25.6	5
2893.606	5	2893.67	6 r	2893.7	10 u	2893.7	6	2893.8	7
—		—		—		—		78.4?	1
56.973	3	57.07	4 r	57.1	2	57.1	3	57.1	2
20.015	1	19.97	4 U	20.0	10 u	20.0	5	20.0	u 2
06.844	1	—		06.5	2 U	06.5	2	07.0	2
05.422	1	—		—		—		05.4	1
04.521	2	—		04.4	2 U	04.4	3	04.5	5
03.530	4	03.69	4 r	03.7	3 U	03.7	5	03.6	8
2799.826	2	2799.76	1 U	2799.8	4	—		2799.8	3
59.780	3	59.83	6 r	59.8	2	2759.8	4	59.8	6
52.802	4	52.91	8 r	52.9	8	52.9	8	52.9	8
00.92	1	—		—		—		00.8	4
2699.503	1 u	2699.74	2 U	—		2699.5	4	2699.5	u 6
98.885	4 u	—		—		—		99.1	3
97.291	1	—		—		—		97.5	2
74.987	2	75.20	1 U	—		—		75.1	3
—		60.26	1 U	2660.6	1 u	—		60.5	1
55.142	4	55.29	6 R	55.3	1 u	55.3	7	55.3	6
53.703	4	53.86	6 R	53.9	1 u	53.9	7	53.8	6
52.069	5	52.22	8 R	52.2	4 u	52.2	8	52.2	7
—		48.12	1 U	48.3	1	—		48.6	1
41.975	1	42.70	6 v	42.7	1 u	—		42.7	1
39.929	4 u	—		—		40.5	3	40.0	u 4
—		—		—		—		39.0?	1

Stiles [2]) Ljusbåge i luft		Kayser o. Runge [3]) Ljusbåge i luft		Eder o. Valenta [6]) Gnista		Eder o. Valenta [6]) Geisslerrör		Förf. Ljusbåge i vacuum	
—		—		—		—		2637.9?	1
2625.238	2	—		—		—		25.3	2
—		2605.29	2 u	2605.3	2	—		04.9	1
03.15	3	—		03.1	2	2603.1	2	03.2	u 3
2593.41	1	—		—		—		2593.4	1
84.741	3	—		2584.7	2	—		84.3	1
—		—		—		—		78.5	u 1
76.325	4	2576.31	8 r	76.3	6 r	2576.3	5	76.4	5
—		—		—		—		71.8?	1
63.90	1	64.14	1	64.1	1	64.1	1	63.3	u 1
—		—		58.0	1 u	—		57.0	1
—		40.39	2 R	40.4	1 u	—		40.4	u 2
36.520	6	36.72	10 R	36.7	10 R	36.7	6	36.7	7
34.800	3	34.89	8 R	34.9	7	34.9	5	34.9	6
—		24.80	2 r	24.8	1 u	—		24.8	2
2483.871	3	—		83.9	1 u	83.9	4	2483.9	3
82.763	3	—		—		82.9	4	82.9	3
82.072	4	2482,14	4 u	82.1	1 u	82.1	6	82.1	4
78.657	1	78.09	2 U	78.5	1 ud?	78.8	1	78.7	1
64.086	3	64.15	6 r	64.2	4	64.2	4	64.2	3
46.917	3	46.96	6 r	47.0	1	47.0	1	47.0	3
—		12.31	4 r	12.3	1 u	12.3	1	12.1	1
00.570	1	—		—		—		00.6	1
2399.812	2	2399.64	4 u	—		—		2399.8	2
99.435	3	—		—		—		99.4	3
80.061	2	—		—		—		80.0	2
78.392	4	78.40	6 r	2378.4	2	2378.4	5	78.4	4
52.647	3 u	—		—		52.6	1	52.6	3
—		—		—		—		51.5?	1
45.490	2	45.41	4 r	45.4	2	45.4	1	45.4	2
40.601	1	—		40.5	1	—		40.6	2
23.302	2 U	—		21.0	1	—		23.2	u 2
—		—		15.0	3	—		15.1	1
—		—		—		—		03.6	u 1
02.165	3	01.57	1 r	—		01.6	1	01.9	3

Stiles[2]) Ljusbåge i luft	Kayser o. Runge[3]) Ljusbåge i luft		Eder o. Valenta[6]) Gnista		Eder o. Valenta[6]) Geisslerrör		Förf. Ljusbåge i vacuum	
—	—		2292.0	1	—		2289.4	u 1
—	—		—		—		83.8 **)	1
—	2260.36	4	60.4	4	2360.4	3	60.4	2
—	—		30.0	1	—		31.4	1
—	24.73	4	24.7	6	24.7	3	24.6	2
—	—		—		—		13.1 ***)	2
—	—		—		—		00.7	1
—	—		2191.3	1	—		2191.3	1

Serierna i kvicksilverspektrum.

Den förste, som lyckades påvisa lagbundenheten i ett linjespektrum, var Balmer *). År 1885 uppställde han formeln

$$v = N\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right), \quad m = 3, 4 \ldots,$$

vilken med stor noggrannhet giver linjefrekvenserna v i vätets vanliga spektrum. N har därvid värdet 2π. 109675, och serien representerar vätets »*första biserie*». År för år har sedan kunskapen om spektralserierna utvecklats genom undersökningar av Rydberg, Kayser och Runge, Ritz, Schuster, Hicks, Bergmann, Mogendorff, van Lohuizen, Stark, Paschen m. fl.

I allmänhet utmärka sig linjerna i en serie för särskilda egenskaper, såsom utseende, utbredning, omvändning, Zeeman-effekt, Stark-effekt, så att man ofta redan på grund därav kan avgöra, till vilken serie en linje hör.

»Huvudserien» representerar ofta spektrums intensivaste och mest karaktäristiska linjer, utmärkta bl. a. genom den lätthet, med vilken de omvändas. De första »biserierna» betecknas av Rydberg som »skarpa», de andra som »diffusa biserier», vilka benämningar dock ej alltid giva en riktig bild av det verkliga sakförhål-

*) J. J. Balmer, Wied. Ann. *25* p. 80 (1885).

**) Huff[9]), Geisslerrör 2284.2 i 2.

***) Lehmann o. Straubel[8]), Geisslerrör 2213.1 i 4.

landet. Ofta äro de till biserierna hörande linjerna mindre ljusstarka än huvudseriens och omvändas blott med svårighet. — På senare tider har man dessutom lärt känna serier av annan typ, än de ovannämnda, t. ex. de s. k. B e r g m a n n-serierna och kombinationsserierna, vilka senare kunna beräknas genom kombination av bekanta serier enligt en av R i t z angiven regel.

I kvicksilverspektrum ha flere linjeserier beräknats av P a s c h e n [10]) och experimentellt undersökts av W i e d m a n n [11]), särskilt i spektrums synliga och röda del. Därvid kunde vissa mycket ljussvaga linjer bestämmas blott med tillhjälp av synnerligen ljusstarka apparater — W i e d m a n n använde bl. a. en prismaspektrograf från H i l g e r i London. Emedan gitter i allmänhet giva mindre ljusstarka spektra än prismer, har jag ej lyckats finna alla av W i e d m a n n angivna linjer, i synnerhet då några av dem äro belägna så långt mot rött att särskilt preparerade plåtar måste användas. Å andra sidan sträcka sig mina mätningar betydligt längre mot violett. Det bör därför ej vara utan intresse att undersöka, huru stor överensstämmelsen är mellan de av P a s c h e n [10]) resp. W i e d m a n n [11]) för en del serier beräknade och de av mig funna värdena för våglängderna. Härvid förbises icke, att en delvis rätt skarp kritik riktats mot några av P a s c h e n uppställda serier (speciellt mot sammanförandet av linjerna 4077.9 och 2536.7, S t a r k [12]), varför kvicksilverserierna ännu ej kunna anses vara definitivt bestämda.

Huvudserien av enkla linjer.

Termerna i denna serie ha av P a s c h e n [10, 11]) beräknats enligt formeln

$$\nu = (2.5, S) - (m, P), \text{ där } (m, P) = \frac{N}{[m + P + \Pi(m, P)^4]^2},$$

$(2.5\ S) = 20252.4$, $P = -0.00730\ 64$ och $\Pi = +3.38595 \times 10^{-6}$.

m	5	6	7	8
λ obs.	6234.5	5803.8	5549.1	5393.5
λ ber.	6234.5	5803.2	5549.5	5393.2
λ obs.—λ ber.	0	+ 0.6	— 0.4	+ 0.3

m	9	10	11	12
λ obs.	5290.6	5218.0	5166.0	5127.8
λ ber.	5290.6	5219.4	5167.6	5129.1
λ obs.—λ ber.	0	— 1.4	— 1.6	— 1.3

Termen $m = 1$, som ej kan beräknas tillräckligt noggrant enligt formeln, torde enligt W i e d m a n n vara 6716.6. Så vitt jag kunde se, äro de till serien hörande linjerna oskarpa mot violett.

Tripletthuvudserien.

De intensivaste termerna i varje triplett kunna beräknas enligt formeln

$$v=(1.5s)-(m, p_1);\ (m, p_1)=\frac{N}{[m+p_1+\pi_1(m, p_1)]^2},$$

$(1.5\,s)=21829.9$, $p_1=-0.0899\,114$, $\pi_1=-6.68285\times 10^{-6}$.

m	2	4	5	6
λ obs.	5460.9	6907.7	5803.8	5354.3
λ ber.	5460.9	6907.8	5804.5	5355.4
λ obs.—λ ber.	0	— 0.1	— 0.7	— 1.1

m	7	8	9	10	13
λ obs.	5121.1	4981.3	4890.4	4826.0	4724.4
λ ber.	5120.8	4980.7	4889.8	4826.9	4722.0
λ obs.—λ ber.	+0.3	+0.6	+ 0.6	— 0.9	+1.1

Termen $m = 3$ är ej med säkerhet fastställd. De mycket svaga linjer, som motsvara termerna $m = 11 \ldots 18$, har jag ej lyckats bestämma, med undantag av $m = 13$ här ovan.

Första biserien och dess kombinationer.

Formeln för den första biserien av enkla linjer är

$$v=(2, P)-(m, D);\ (m, D)=\frac{N}{[m+D+\mathfrak{D}\sqrt{(m, D)}]^2}.$$

m	3	4	5	6
λ obs.	5790.9	4347.7	3906.6	3703.8
λ ber.	5790.9	4348.7	3906.6	3704.2
λ obs.—λ ber.	0	— 1.0	0	— 0.4
m	7	8	9	10
λ obs.	3593.1	3525.2	3478.9	3447.4
λ ber.	3592.7	3524.2	3479.0	3447.4
λ obs.—λ ber.	+ 0.4	+ 1.0	— 0.1	0

	Första biserien av enkla linjer jämte kombinationer λ	Första triplettbiserien		
		λ obs.	λ ber.	λ obs.—λ ber.
$m = 3$	5790.9	3663.3	3663.4	— 0.1
		3131.9	3131.9	0
		2967.5	2967.7	— 0.2
	5789.9	3662.9	3663.0	— 0.1
		3131.5	3131.7	— 0.2
		2967.5?	2967.4	+ 0.1?
	5769.8	3654.9	3655.1	— 0.2
		3125.8	3125.8	0
$m = 4$	4347.6	3027.6	3027.6	0
		2655.3	2655.2	+ 0.1
		2536.7	2536.2	+ 0.5
	4343.8	3025.7	3025.8	— 0.1
		2653.8	2653.8	0
		2534.9	2534.9	0
	4339.3	3023.6	3023.6	0
		2652.2	2652.2	0
$m = 5$	3906.6	2807.0	2806.9	+ 0.1
		2483.9	2483.9	0
		2380.0	2379.5	+ 0.5
	3903.8	2805.4	2805.4	0
		2482.9	2482.8	+ 0.1
		2378.4	2378.5	— 0.1
	3902.1	2804.5	2804.6	— 0.1
		2482.1	2482.1	0

	Första biserien av enkla linjer jämte kombinationer λ	Första triplettbiserien		
		λ obs.	λ ber.	λ obs.—λ ber.
$m = 6$	3704.3	2700.8	2701.1	— 0.3
		2400.6	2400.8	— 0.2
		2303.6	2302.9	+ 0.7
	3702.5	—	2700.0	—
		2399.8	2399.8	0
		2301.9	2302.2	— 0.3
	3701.6	2699.5	2699.4	+ 0.1
		2399.4	2399.5	— 0.1
$m = 7$	3592.9	2642.7	2641.5	+ 1.2
		—	2353.4	—
		2260.4	2259.5	+ 0.9
	3591.6	—	2640.7	—
		2352.6	2352.8	— 0.2
		—	2258.9	—
	3591.1	2640.0	2640.3	— 0.3
		2352.6	2352.6	0
$m = 8$	3524.4	2604.9	2604.2	+ 0.7
		—	2323.8	—
		2231.4	2232.1	— 0.7
	3523.1	2603.2	2603.3	— 0.1
		2323.2	2323.2	0
$m = 9$	3479.1	—	2579.2	—
		2303.6	2303.8	— 0.2
		2213.1	2213.8	— 0.7
	3478.0	2578.5	2578.6	— 0.1
		2303.6?	2303.4	+ 0.2?
$m = 10$	3447.3	2563.3	2561.8	+ 1.5
		2289.4	2290.0	— 0.6
		2200.7	2200.9	— 0.2

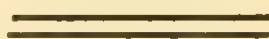
Ovanstående tabeller, i vilka överensstämmelsen mellan de observerade och de beräknade värdena i de flesta fall är god, visa samtidigt med vilka svårigheter serielinjeforskningen stundom har att kämpa. I kvicksilverspektrums ultravioletta del ligga nämligen linjerna ställvis så tätt, att ett par linjer nästan lika väl kunna passa in i serierna, varigenom en viss osäkerhet uppstår. Ehuru frågan om serierna i kvicksilverspektrum ännu ej kan betraktas som fullt utredd (därtill krävas omfattande studier av linjernas förhållande i alla möjliga avseenden), ha serieformlerna dock haft en stor betydelse. Bl. a. ha flere linjer vid noggrann undersökning anträffats på de av teorin förutsagda platserna i spektrum.

Sammanfattning.

Genom ovan anförda mätningar har för intervallen 7082—2191 Å. kvarts-kvicksilverlampans linjespektrum blivit dels okulärt undersökt, dels fotograferat med ett R o w l a n d-gitter. Därvid ha omkring 200 spektrallinjer bestämts med avseende å våglängd och intensitet. Dessutom har för några serier differensen mellan de observerade och de beräknade värdena för våglängden uträknats.

Undersökningen är utförd å Universitetets fysikaliska laboratorium. Till Professor H j. T a l l q v i s t ber jag att få framföra min tack för vänligheten att ställa de nödiga apparaterna till mitt förfogande.

Helsingfors, maj 1916.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 27.

Bestämning av vätelinjerna H_α:s och H_β:s våglängder genom interferensförsök

av

Karl F. Lindman.

1. Michelsons (delvis i samarbete med Benoît) år 1893 utförda absoluta mätningar av kadmiumlinjernas våglängder gåvo som bekant vid handen, att de av Rowland medelst diffraktionsgitter erhållna absoluta värdena på olika spektrallinjers våglängder, vilka under det föregående decenniet bildat grundvalen för alla spektroskopiska mätningar, voro behäftade med fel av storleksordningen $\frac{1}{30000}$. Fabry och Perot[1]) visade senare, att icke ens de relativa värdena i Rowlands tabeller voro tillförlitliga, i det att de företedde systematiska avvikelser, uppgående till c:a $\frac{1}{1000000}$. Dessa sistnämnda fel har man funnit härröra av de vid försöken använda gittren, vilka vid mikroskopisk undersökning städse visat systematiska felaktigheter. Ehuru diffraktionsgittret vid relativa mätningar inom trånga intervaller fortfarande utgör ett utmärkt hjälpmedel, har man numera nödgats övergiva dess användning såväl för

---

[1]) Ch. Fabry och A. Perot, Ann. de chemie et de physique, 25, p. 98; 1902.

absoluta precisionsmätningar som för komparering av från varandra mera avlägsna spektrallinjer. Beträffande de Rowland'ska talen, bör ännu anmärkas, att dessa hänföra sig till de mörka linjerna i solspektret, vilka långt ifrån alltid fullständigt överensstämma med de i spektroskopien vanligen använda artificiella ljuskällornas (ljusbåge eller gniststräcka) motsvarande emissionslinjer [1].

Vid Internationella solkommissionens (l'Union internationale pour les recherches solaires) möte i Meudon (Paris) år 1907 fastställdes det av Benoît, Fabry och Perot vid en upprepning av Michelsons interferensförsök för den röda kadmiumlinjens våglängd funna värdet *6438.4696 Å* (gällande för torr luft av temperaturen + 15° C och trycket 760 mm *Hg*) såsom primär étalong för mätning av ljusvåglängder. Den härigenom en gång för alla definierade enheten *Å* (= 1 ångström) motsvarar längden 10^{-10} m med en noggrannhet av ungefär en tiomilliondedel. Såsom sekundära étalonger bör man enligt ett av samma kommission redan tidigare (i Oxford ar 1905) fattat beslut använda sådana av vakuumljusbågar (av 6 à 8 amperes strömstyrka) emitterade linjer, vilkas genom interferensförsök bestämda våglängder följa på varandra med en intervall av högst 50 Å. Ganska många av olika metaller emitterade skarpt definierade linjers våglängder hava även redan blivit på antytt sätt ånyo bestämda [2], ehuru det, som Buisson och Fabry [3]) framhållit, är önskvärt, att dessa värden ytterligare kontrolleras genom nya och av varandra oberoende

---

[1]) Utom av solens och jordens rörelser (den av dessa alstrade *Doppler*-effekten) kunna de fraunhoferska linjernas våglängder, har man anmärkt, påverkas även av särskilda icke konstanta fenomen hos solen. De av artificiella ljuskällor emitterade linjernas våglängder bero å andra sidan i någon mån av försöksanordningen, i det att t. ex. en ökning av gastrycket i ett urladdningsrör i allmänhet medför en, om ock ringa, ökning av våglängden, som kan vara olika även för enskilda av ett och samma element emitterade linjer (se W. J. Humphreys, Bericht über die Verschiebung von Spektrallinien durch Druck, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, V, p. 324; 1908).

[2]) Se Recueil de constantes physiques, p. 434; 1913.

[3]) Ch. Fabry och H. Buisson, Journal de physique, p. 171; 1908.

försök. I stället för att direkte jämföra varje ny sekundär étalong med den primära ($\lambda_{Cd\ \text{röd}}$) ha de sistnämnda forskarne funnit det i flere fall bekvämare och tillfyllest att betjäna sig av en intermediär étalong, t. ex. den gröna kvicksilverlinjens våglängd, vilken av dem [1]) angives = *5460.740* Å (felet hos detta värde torde icke överstiga några få enheter av den sista decimalen [2])).

2. I sammanhang med den enligt den optiska interferensmetoden verkställda undersökning av kvartsens termiska dilatation, som jag nyss publicerat i Societetens Acta [3]), utförde jag med användning av den gröna *Hg*-linjen 5460.740 Å såsom intermediär étalong en revision resp. nybestämning av de vid försöken använda gula kvicksilverlinjernas våglängder, för vilka jag erhöll värdena

$\lambda_{Hg\ \text{gul}_1} = 5790.652$ Å och $\lambda_{Hg\ \text{gul}_2} = 5769.611$ Å,

av vilka det förra såsom medelvärde av fem försök har ett sannolikt fel av c:a 1 enhet av den sista decimalen, medan det senare, som grundar sig på endast ett försök, icke är fullt lika noggrant. De av Fabry och Buisson i Recueil de const. phys. anförda motsvarande värdena, från vilka jag utgick vid mina försök, äro resp. 5790.657 Å och 5769.596 Å. Enligt vad Kayser [4]) uppgiver, har Eversheim enligt en interferensmetod av liknande art som den av Perot och Fabry använda erhållit $\lambda_{Hg\ \text{gul}_1} = 5790.664$ Å och $\lambda_{Hg\ \text{gul}_2} = 5769.603$ Å. Medeltalen av alla dessa bestämningar utgöra:

$$\lambda_{Hg\ \text{gul}_1} = 5790.658 \text{ Å och } \lambda_{Hg\ \text{gul}_2} = 5769.603 \text{ Å}$$

med ett möjligt fel av c:a 6 enheter av den sista decimalen hos det förra och 7 à 8 enheter hos det senare.

3. Vid mina nyssnämnda försök använde jag såsom ljuskälla ett med en kapillär del försett geisslerrör, som

[1]) Recueil de const. phys., p. 434; 1913.

[2]) Jmf. A. Perot och Ch. Fabry, Comptes rendus, **130**, 492—495; 1900.

[3]) K. F. Lindman, Acta Soc. Scient. Fenn. t. **46**, N:o 5; 1916.

[4]) H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie, V, p. 549; 1910.

förutom några droppar kvicksilver innehöll vätgas av 2 à 3 mm:s tryck (induktoriet, vars urladdningsström genomgick röret, hade en gnistvidd av c:a 10 cm). Av vätelinjerna voro endast $H\alpha$ (C) och $H\beta$ (F) användbara vid interferensförsöken. Vid uträknandet av resultaten av vissa dilatationsförsök gjorde jag bruk av de värden på dessa linjers våglängder, som jag erhållit genom en provisorisk i nämnda arbete endast antydd revision av de värden på dem, som funnos att tillgå i litteraturen. I föreliggande uppsats skall jag i enlighet med en i nyssnämnda avhandling uttalad avsikt ingå på en fullständigare revision resp. nybestämning av linjerna $H\alpha$:s och $H\beta$:s våglängder. På grund av vätgasens mycket allmänna förekomst i naturen (vätelinjerna förekomma som bekant bl. a. i stjärnornas spektra) synes en möjligast noggrann kännedom om de viktigaste vätgaslinjernas våglängder önskvärd.

Såsom de för närvarande tillförlitligaste värdena på de ifrågavarande vätelinjernas våglängder (i luft av normalt tryck) anföra Buisson och Fabry[1]):

$$\lambda_{H\alpha} = 6562.8 \text{ Å och } \lambda_{H\beta} = 4861.3 \text{ Å},$$

vilka värden dock, såsom grundade på diffraktionsförsök av äldre datum, äro relativt osäkra[2]).

---

[1]) Recueil de const. phys. 438; 1913.

[2]) I Kayser's Handb. d. Spectroscopie, V, p. 493; 1910, äro följande värden upptagna: J. S. Ames (Phil. Mag. **30**, p. 48; 1890): $\lambda_{H_\alpha} = 6563{,}04$ Å och $\lambda_{H_\beta} = 4861{,}49$ Å (såsom ljuskälla användes ett geisslerrör; våglängderna gälla för luft under normala förhållanden); J. Evershed (Phil. Trans. A, p. 381; 1901 och p. 457; 1903): $\lambda_{H_\beta} = 4860{,}9$ Å resp. $4861{,}57$ Å (gällande för vakuum; ljuskälla: solkoronan vid solförmörkelserna d. 22 jan. 1898 resp. d. 28 maj 1900; hänförda till luft vore dessa värden c:a 1,4 Å mindre). Differensen mellan dessa båda värden (0,7 Å) är påfallande.

Såväl Ames' som Eversheds värden äro baserade på Rowlands skala [λ_{D_1} (i luft) $= 5896{,}16$ Å]. Genom reducering av Ames' värden till den internationella skalan ($\lambda_{D_1} = 5895{,}94$ Å) erhåller man de i de franska tabellerna anförda värdena. Beträffande äldre observatörers värden, vilka genomgående äro väsentligen större än de här anförda, hänvisas till sammanställningen på sid. 18.

Av alla vätgaslinjer torde H_α vara den skarpast definierade, i det att den vid ökning av gastrycket längst bibehåller sin gestalt av linje [1]). Vid en på interferensförsök grundad nybestämning av vätelinjernas våglängder synes därför H_α i främsta rummet böra göras till föremål för undersökning. Det av mig använda geisslerröret, som vid ringa tryck tillät vätelinjerna att framträda tämligen skarpa, motsvarar fullständigt den ljuskälla, som av Kayser [2]) rekommenderas såsom bästa medel för alstring av det s. k. första vätgasspektret.

4. De enda tidigare utförda interferensförsök, som tillåta en nybestämning av H_α:s eller H_β:s våglängder, ha, så vitt jag kunnat finna, anställts av Pulfrich [3]) och Reimerdes [4]). Betecknas den gröna kvicksilverlinjens våglängd med λ_0 och antages denna $= 5460.74$ Å, erhåller man med användning av de av dessa observatörer funna värdena på förhållandena $\lambda_0 : \lambda_{H\alpha}$ och $\lambda_0 : \lambda_{H_\beta}$ de i följande tabell angivna värdena på de ifrågavarande vätelinjernas våglängder.

	$\lambda_0 : \lambda_{H\alpha}$	λ_{H_α}	$\lambda : \lambda_{H\beta}$	$\lambda_{H\beta}$
Pulfrich. . . .	0.83207	6562.84 Å	1.12319	4861.81 Å
Reimerdes. . .	0.83208	6562.76 »	—	—

Som man finner, överensstämma värdena på $\lambda_{H\alpha}$ fullständigt med det ovannämnda av diffraktionsförsök erhållna

[1]) Se H. Kayser, l. c. p. 485. — Enligt R. Rossi (Astrophys. Journ. **34**, p. 299; 1911) är vid 1 atm:s tryck linjen H_α:s bredd ungefär $^1/_4$ av linjen H_β:s. Vid fortsatt ökning av trycket (såsom ljuskälla användes en ljusbåge mellan kopparelektroder i vätgas) kunde någon asymmetri i de starkare brytbara vätelinjernas (H_β, H_γ, H_δ) utbredning icke iakttagas, varemot H_α (då trycket blev mycket stort) utbredde sig något starkare i riktning åt spektrets violetta ända.

[2]) *loc. cit.* p. 484.

[3]) C. Pulfrich, Zeitschr. f. Instrum. **13**, p. 442; 1893.

[4]) E. Reimerdes, Inaug.-Dissert. Jena 1896, p. 11.

värdet 6562.8 Å. Några av de observationsdata, på vilka Reimendes stött sin bestämning av $\lambda_0 : \lambda_{H\alpha}$, anföras icke av denne, varemot av Pulfrichs uppgifter framgår, att det av honom funna medelvärdet $\lambda_0 : \lambda_{H\alpha} = 0.83207$ är osäkert på c:a 3 enheter av den sista decimalen, motsvarande ett möjligt fel av c:a 0.3 Å hos värdet på $\lambda_{H\alpha}$. En ungefär lika stor onoggrannhet vidlåder värdet $\lambda_{H\beta} = 4861.81$ Å, vilket är c:a 0.5 Å större än det förut anförda genom gitterförsök funna motsvarande värdet. Av de tidigare (på diffraktionsförsök grundade) våglängdsbestämningar, från vilka Pulfrich utgick vid sina försök, hade erhållits värdena $\lambda_0/\lambda_{H\alpha} = 0.83206$ och $\lambda_0/\lambda_{H\beta} = 1.12300$, motsvarande (för $\lambda_0 = 5460.74$ Å) $\lambda_{H\alpha} = 6562.93$ Å resp. $\lambda_{H\beta} = 4862.64$ Å. Medan den största differensen mellan de här anförda värdena på $\lambda_{H\alpha}$ icke uppgår till fullt 0.3 Å, är det sistnämnda värdet på $\lambda_{H\beta}$ icke mindre än c:a 1.3 Å större än det på sid. 4 angivna värdet på samma kvantitet. Dessa avvikelser hos värdena på $\lambda_{H\beta}$ äro så pass stora, att de icke, åtminstone enbart, kunna härröra av olikheter hos de använda ljuskällorna, varför de hufvudsakligen torde kunna tillskrivas mätningarnas onoggrannhet, i det att H_β:s intensitetsmaximum icke kunnat bestämmas till sitt läge lika noggrant som H_α:s betydligt skarpare markerade maximum, varjämte även tillfälligheter vid försöksanordningarna kunna hava medverkat [1]). Det synes sålunda i varje fall önskvärt att med användning av en väl definierad ljuskälla fastställa de ifrågavarande spektrallinjernas våglängder med en större noggrannhet än den, som tillkommer de hittills utförda mätningarna.

Att mina ovannämnda försök tillåtit att bestämma de gula *Hg*-linjernas våglängder med en mycket större nog-

[1]) Enligt H. Hermann (Ann. d. Phys. **16**, p. 691; 1905) kan sålunda bl. a. gitteraberrationen alstra en olikformig förskjutning av spektrallinjernas intensitetsmaxima. Tillfälligheternas inflytande på spektrallinjerna framhålles även uttryckligt av H. Kayser (Handb. d. Spectroscopie, II, p. 326; 1902).

grannhet än den av Pulfrich vid revisionen av $\lambda_{H\alpha}$ och λ_{H_β} uppnådda, oaktat metoden i vartdera fallet var densamma, beror på att det luftlager, som vid mina försök tjänade som interferensskikt, hade en tjocklek av c:a 10 mm (= höjden av den vid försöken använda kvartsringen), medan det av Pulfrich använda var endast 0.037 mm tjockt (Reimerdes synes likaså i ifrågavarande fall hava gjort bruk av endast ett mycket tunt luftlager). Av de båda vätelinjerna H_α och H_β förmådde endast den förra giva en tydlig interferensbild, då luftskiktet var 10 mm tjockt. Då emellertid även denna bild var väsentligt ljussvagare än de av de tidigare nämnda kvicksilverlinjerna alstrade bilderna, gjorde jag endast i ett fall bruk av den röda vätelinjen vid försöken med ett interferensskikt av nämnda tjocklek. Detta försök med linjen H_α är dock tillräckligt för en ganska noggrann bestämning av denna linjes våglängd, och skall jag därför här först redogöra för detsamma. Vid de i min ovannämnda avhandling beskrivna försök, som hänförde sig till kvartsens utvidgning vinkelrätt mot optiska axeln, var luftskiktets tjocklek vid rumtemperatur = c:a 0.266 mm. Förutom den gröna Hg-linjen användes vid dessa försök vätelinjerna H_α och H_β, och kunna följaktligen de sistnämnda linjernas våglängder ånyo bestämmas på grundvalen av de därvid gjorda observationerna, till vilka vi senare skola återkomma.

5. Vid samtliga försök tjänade den gröna Hg-linjen (λ_0 = 5460.740 Å) såsom standardlinje. Vid de nyssnämnda försöken med det 10 mm tjocka luftskiktet observerades icke blott de gröna och de röda interferensbilderna utan även den av de båda gula kvicksilverlinjerna gemensamt (genom deras delvisa superposition) alstrade bilden ($\lambda_{Hg\ \text{gul}}$ = 5780.132 Å). Anordningen vid dessa försök var den, som i mitt ovannämnda arbete (p. 14) betecknats med I. Med tillämpning av de i detta arbete använda beteckningarna kunna vi på följande sätt sammanfatta de vid den ifrågavarande försöksserien gjorda mikrometriska avläsningarna och de på dem grundade närmaste beräkningarna.

$h = 754$ mm; $\overleftarrow{d} =$ c:a 10,117 mm; $t = 10{,}80$ °C.

	$H\alpha$ (röd)		Hg gul		Hg grön		$H\alpha$
l_1	74	75	68	70	88	87	74
l_2 och l_0	183.6	182.3	220	223	242	244	185.6
	244	246	289.7	290.2	277.8	278.0	243
l_3	412	415	391	392	392	393	412
l_s	243.3	245.3	226.3	228.3	240.7	241.3	243.0
$OS = l_0 - l_s$	−59.7	−62.5	+63.4	+61.9	+37.1	+36.7	−57.4
b	169.0	170.0	161.5	161.0	152.0	153.0	169.0
δ	−0.353	−0.366	+0.393	+0.384	+0.244	+0.240	−0.340

$$\delta_{H_\alpha} = -\,0.353; \quad \delta_{Hg\ \mathrm{gul}} = +\,0.380; \quad \delta_0 = \delta_{Hg\ \mathrm{grön}} = +\,0.242.$$

Med användning av värdet $\mu_{H_\alpha} = \lambda_0 : \lambda_{H_\alpha} = 0.8321$ (det gemensamma närmevärdet för de av Pulfrich och Reimerdes för denna kvantitet funna värdena) och det i mitt förra arbete erhållna $\mu_{Hg\ \mathrm{gul}} = \lambda_0 : \lambda_{Hg\ \mathrm{gul}} = 0.944743_2$ få vi härav [1]):

$$r_{H\alpha} = \delta_{H_\alpha} - \delta_0 \cdot \mu_{H_\alpha} = -\,0.554 \text{ och}$$

$$r_{Hg\ \mathrm{gul}} = \delta_{Hg\ \mathrm{gul}} - \delta_0 \cdot \mu_{Hg\ \mathrm{gul}} = +\,0.160.$$

Emedan M_0 (= antalet interferensstrimmor i grönt, räknade från luftkilens kant) måste stå att söka i närheten av talet $d : \frac{\lambda_0}{2} = 37054$, få vi för bestämning av de exakta värdena på M_0 och M_{gul} följande tabell:

[1]) I detta fall, i vilket det gäller att på grund av observationerna bestämma r med två à tre decimaler, är det tillräckligt att känna de tre första decimalerna hos kvantiteterna μ.

M_0	$M_0 \cdot \mu_{Hg\ \text{gul}} = M_{Hg\ \text{gul}} + r_{Hg\ \text{gul}}$ ($\mu = 0{,}9447432$)
— —	— — —
37045	34998.012
37046	34998.957
37047	34999.901
— —	— — —
37053	35005.570
37054	35006.515
37055	35007.459
37056	35008.404
37057	35009.349
37058	35010.294
37059	35011.238
37060	**35012.183**
37061	35013.128
— —	— — —

Emedan det observerade värdet $r_{Hg\ \text{gul}} = 0.160$ inom gränserna för de möjliga försöksfelen (c:a ± 0.02) överensstämmer med det i tabellen förekommande värdet 0.183, erhålla vi:

$$M_0 = 37060 \text{ och } M_{Hg\ \text{gul}} = 35012.$$

För $M_0 = 37060$ antager uttrycket $M_0 \cdot \mu_{H_\alpha} = M_{H_\alpha} + r_{H_\alpha}$ värdet 30836.514, om $\mu_{H_\alpha} = 0.83207$ (Pulfrich), och värdet 30836.884, i fall $\mu_{H_\alpha} = 0.83208$ (Reimerdes). Då vi jämföra det observerade värdet $r_{H_\alpha} + 1 = +0.446$ med decimalerna i de sålunda beräknade talen, finna vi, att det noggranna värdet på μ_{H_α} måste vara något litet mindre än det av Pulfrich funna värdet 0.83207. Genom prövning finna vi:

M_0	$M_0 \cdot \mu_{H\alpha} = M_{H\alpha} + r_{H\alpha}$		
	$\mu_{H\alpha} = 0.832067$	$\mu_{H\alpha} = 0.832068$	$\mu_{H\alpha} = 0.832069$
37060	30836.403	30836.440	30836.477

Av det beräknade värdets $r_{H_\alpha} = 0.440$ nära överensstämmelse med det observerade värdet på $r+1$ följer: $\mu_{H_\alpha} = 0.832068$ och $M_{H_\alpha} = 30837$. Såsom slutligt värde på μ_{H_α} erhålla vi på grund härav:

$$\mu_{H_\alpha} = \frac{M_{H_\alpha} + \delta_{H_\alpha}}{M_0 + \delta_0} = \frac{30836.647}{37060,242} = 0.832068_{15}$$

Emedan temperaturen och barometerståndet icke märkbart inverka på μ, få vi alltså för vätelinjen H_α:s våglängd i luft av temp. + 15° C och trycket 760 mm *Hg* värdet

$$\lambda_{H_\alpha} = \lambda_0 : \mu_{H_\alpha} = 6562.852 \text{ Å}.$$

6. För bedömande av värdenas på μ_{H_α} och λ_{H_α} noggrannhet undersöka vi först noggrannheten av δ_{H_α} och δ_0. De av de enskilda observationerna erhållna värdenas avvikelser ($\triangle\delta_{H_\alpha}$ och $\triangle\delta_0$) från medelvärdena framgå av följande tabell.

$\triangle \delta_{H\alpha}$	Medelv. av $\lvert \triangle \delta_{H\alpha} \rvert$	$\triangle \delta_0$	Medelv. av $\lvert \triangle \delta_0 \rvert$
0.000 — 0.013 + 0.013	0.009	+ 0.002 — 0.002	0.002

Med användning av de sålunda funna medelavvikelserna erhålla vi såsom övre gräns för felet hos μ_{H_α}:

$$\pm \frac{37061 \,.\, 0.01 + 30837 \,.\, 0.002}{(37060)^2} = \pm 3.1 \,.\, 10^{-7}.$$

Den motsvarande felgränsen för λ_{H_α} utgör $\pm$ 0.003 A.

7. Beträffande förhållandet mellan den gröna kvicksilverlinjens och linjen H_β:s våglängder ($\mu_{H_\beta} = \lambda_0 / \lambda_{H_\beta}$), påvisades i mitt arbete om kvartsens termiska dilatation, att varken det av Pulfrich för detta förhållande funna värdet 1.12319 eller det ur Recueil de constantes physiques erhållna 1.12331 överensstämde med mina försök. Genom en provisorisk nybestämning av detta förhållande erhöll jag däremot värdet 1.12301, vilket tal jag numera underkastat en förnyad prövning med tillhjälp av samtliga i nyssnämnda arbete anförda försök ävensom tvenne av dem oberoende (se nedan försöken n:ris 12 och 13), vid vilka linjen H_β jämte linjerna $H\alpha$ och Hg-grön kom till användning. Samtidigt har jag även på grundvalen av samma försök ytterligare reviderat värdet på μ_{H_α}. Oaktat de enskilda härvid erhållna värdena på den sistnämnda kvantiteten — på grund av det vid försöken använda interferensskiktets väsentligt mindre tjocklek — icke tillkommer en lika stor noggrannhetsgrad som det nyss erhållna värdet, kunna de dock tjäna som en kontroll av detta. Emedan beräkningarna utförts enligt samma metod som den, vilken ovan blivit tillämpad, inskränker jag mig till en summarisk framställning av resultaten (beträffande enskilda observationsdata hänvisas till mitt tidigare nämnda arbete).

Försök 1: $t = 14.8^0$; $d = 0.2665$ mm;

$\delta_{H_\alpha} = +0.146$; $\delta_{H_\beta} = +0.123$; $\delta_0 = +060$;

$r_{H_\alpha} = +0.096$ ($\mu_{H_\alpha} + 0.832$); $r_{H_\beta} = +056)$ ($r_{H_\beta} = 1{,}123$);

$M_0 = 976$; $M_{H_\alpha} = 812$ ($\mu_{H_\alpha} = 0.83207$);

$M_{H_\beta} = 1096$ ($\mu_{H_\beta} = 1.12301$)

$$\mu_{H_\alpha} = \frac{M_{H_\alpha} + \delta_{H_\alpha}}{M_0 + \delta_0} = 0.832066; \quad \lambda_{H_\alpha} = \frac{\lambda_0}{\mu_{H\alpha}} = 6562.87 \text{ Å};$$

$$\mu_{H_\beta} = \frac{M_{H_\beta} + \delta_{H_\beta}}{M_0 + \delta_0} = 1.123008 \,; \quad \lambda_{H_\beta} = \frac{\lambda_0}{\mu_{H_\beta}} = 4862.60 \text{ Å}.$$

Försök 2: $t = 91.7^0$; $d = 0.2617$ mm;

$\delta_{H_\alpha} = -0.452$; $\delta_{H_\beta} = +0.415$: $\delta_0 = -0.495$;

$r_{H_\alpha} = -0.040$; $r_{H_\beta} = +0.972$;

$M_0 = 959$; $M_{H_\alpha} = 798$; $M_{H_\beta} = 1076$;

$\mu_{H_\alpha} = 0.832075$; $\lambda_{H_\alpha} = 6562.80$ Å;

$\mu_{H_\beta} = 1.123014$; $\lambda_{H_\alpha} = 4862.58$ Å.

Försök 3: $t = 334.4^0$; $d = 0.2435$ mm;

$\delta_{H_\alpha} = -0.086$; $\delta_{H_\beta} = +0.322$; $\delta_0 = -0.363$;

$r_{H_\alpha} = +0.216$; $r_{H_\beta} = +0.730$;

$M_0 = 892$; $M_{H_\alpha} = 742$; $M_{H_\beta} = 1001$;

$\mu_{H_\alpha} = 0.832081$; $\lambda_{H_\alpha} = 6562.75$ Å;

$\mu_{H_\beta} = 1.123015$; $\mu_{H_\beta} = 4862.57$ Å;

Försök 4: $t = 92.0^0$; $d = 0.2617$ mm;

$\delta_{H_\alpha} = +0.473$; $\delta_{H_\beta} = +0.341$; $\delta_0 = +0.449$;

$r_{H_\alpha} = +0.099$; $r_{H_\beta} = -0.163$;

$M_0 = 958$; $M_{H_\alpha} = 797$; $M_{H_\alpha} = 1076$;

$\mu_{H_\alpha} = 0.832045$; $\lambda_{H_\alpha} = 6563.03$ Å;

$\mu_{H_\beta} = 1.123005$; $\lambda_{H_\beta} = 4862.61$ Å.

Försök 5: $t = 14.1^0$; $d = 0.2665$ mm;

$\delta_{H_\alpha} = +0.193$; $\delta_{H_\beta} = +0.185$; $\delta_0 = +0.115$;

$r_{H_\alpha} = +0.097$; $r_{H_\beta} = +0.056$;

$M_0 = 976$; $M_{H_\alpha} = 812$: $M_{H_\beta} = 1096$;

$\mu_{H_\alpha} = 0.832067$; $\lambda_{H_\alpha} = 6562.86$ *Å* ;

$\mu_{H_\beta} = 1.123008$; $\lambda_{H_\beta} = 4862.60$ *Å*.

Försök 6: $t = 12.5^0$, $d = 0.2661$ mm ;

$\delta_{H_\alpha} = + 0.446$; $\delta_{H_\beta} = - 0.445$; $\delta_0 = + 0.430$;

$r_{H_\alpha} = + 0.088$; $r_{H_\beta} = - 0.928$;

$M_0 = 976$; $M_{H_\alpha} = 812$; $M_{H_\beta} = 1097$;

$\mu_{H_\alpha} = 0.832058$; $\lambda_{H_\alpha} = 6562.93$ *Å* ;

$\mu_{H_\beta} = 1.123025$; $\lambda_{H_\beta} = 4862.53$ *Å* ;

Försök 7: $t = 158.9^0$; $d = 0.2565$ mm ;

$\delta_{H_\alpha} = + 0.409$; $\delta_{H_\beta} = + 0.334$; $\delta_0 = - 0.479$;

$r_{H_\alpha} = + 0.808$; $r_{H_\beta} = + 0.872$;

$M_0 = 942$; $M_{H_\alpha} = 783$; $M_{H_\beta} = 1057$;

$\mu_{H_\alpha} = 0.832067$; $\lambda_{H_\alpha} = 6562.86$ *Å* ;

$\mu_{H_\beta} = 1.123006$; $\lambda_{H_\beta} = 4862.61$ *Å*.

Försök 8: $t = 306.2^0$; $d = 0.2453$ mm ;

$\delta_{H_\alpha} = + 0.171$; $\delta_{H_\beta} = + 0.099$; $\delta_0 = + 0.344$;

$r_{H_\alpha} = - 0.115$; $r_{H_\beta} = - 0.287$;

$M_0 = 900$; $M_{H_\alpha} = 749$; $M_{H_\beta} = 1011$;

$\mu_{H_\alpha} = 0.832094$; $\lambda_{H_\alpha} = 6562.65$ *Å* ;

$\mu_{H_\beta} = 1.123014$; $\lambda_{H_\beta} = 4862.58$ *Å*.

Försök 9: $t = 152.1^0$; $d = 0.2569$ mm ;

$\delta_{H_\alpha} = - 0.015$; $\delta_{H_\beta} = + 0.465$; $\delta_0 = + 0.431$;

$r_{H_\alpha} = - 0.374$; $r_{H_\beta} = - 0.019$;

$M_0 = 943$; $M_{H_\alpha} = 785$; $M_{H_\beta} = 1059$;

$\mu_{H_\alpha} = 0.832053$; $\lambda_{H_\alpha} = 6562.97$ Å ;

$\mu_{H_\beta} = 1.122992$; $\lambda_{H_\beta} = 4862.67$ Å.

Försök 10: $t = 10.4^0$; $d = 0.2660$ mm ;

$\delta_{H_\alpha} = -0.241$; $\delta_{H_\beta} = -0.045$; $\delta_0 = -0.204$;

$r_{H_\alpha} = -0.071$; $r_{H_\beta} = +0.184$;

$M_0 = 977$; $M_{H_\alpha} = 813$; $M_{H_\beta} = 1097$.

$\mu_{H_\alpha} = 0.832066$; $\lambda_{H_\alpha} = 6562.87$ Å ;

$\mu_{H_\beta} = 1.123013$; $\lambda_{H_\beta} = 4862.58$ Å.

Försök 11: $t = 124.6^0$; $d = 0.2588$ mm ;

$\delta_{H_\alpha} = -0.358$; $\delta_{H_\beta} = +0.103$; $\delta_0 = +0.240$;

$r_{H_\alpha} = -0.558$; $r_{H_\beta} = -0.167$;

$M_0 = 950$; $M_{H_\alpha} = 791$; $M_{H_\beta} = 1067$.

$\mu_{H_\alpha} = 0.832045$; $\lambda_{H_\alpha} = 6563.03$ Å ;

$\mu_{H_\beta} = 1.122983$; $\lambda_{H_\beta} = 4862.71$ Å.

Försök 12 (försöksanordning II): $t = 13.2^0$; $d = 0.1283$ mm ;

$\delta_{H_\alpha} = -0.017$; $\delta_{H_\beta} = -0.338$; $\delta_0 = -0.113$;

$r_{H_\alpha} = +0.077$; $r_{H_\beta} = -0.211$;

$M_0 = 480$; $M_{H_\alpha} = 391$; $M_{H_\beta} = 528$;

$\mu_{H_\alpha} = 0.832079$; $\lambda_{H_\alpha} = 6562.77$ Å ;

$\mu_{H_\beta} = 1.122955$; $\lambda_{H_\beta} = 4862.83$ Å.

Försök 13 (försöksanordning I): $t = 10.8^0$; $d = 0.8711$ mm ;

$$\delta_{H_\alpha} = -\frac{0.328 + 0.345}{2} = -0.337 ;$$

$$\delta_{H_\beta} = -\frac{0.139 + 0.145}{2} = -0.142.$$

$$\delta_0 = \frac{0.412 + 0.407 + 0.407}{3} = + 0.409;$$

$$r_{H_\alpha} = -0.677; \quad r_{H_\beta} = -0.601;$$

$$M_0 = 3190; \quad M_{H_\alpha} = 2655; \quad M_{H_\alpha} = 3583;$$

$$\mu_{H_\alpha} = 0.832076; \quad \lambda_{H_\alpha} = 6562.79 \text{ Å};$$

$$\mu_{H_\beta} = 1.123009; \quad \lambda_{H_\beta} = 4862.60 \text{ Å}.$$

8. De av dessa försök erhållna slutliga värdena jämte de av dem beräknade medeltalen äro översiktligt sammanfattade i följande tabell.

d 10^{-3} mm	t	$\mu_{H\alpha}$	$\lambda_{H\alpha}$	$\mu_{H\beta}$	$\lambda_{H\beta}$
266.5	14.8°	0.832066	6562.87 Å	1.123008	4862.60 Å
261.7	91.7°	0.832075	6562.80 »	1.123014	4862.58 »
243.5	334.4°	0.832081	6562.75 »	1.123015	4862.57 »
261.7	92.0°	0.832045	6563.03 »	1.123005	4862.61 »
266.5	14.1°	0.832067	6562.86 »	1.123008	4862.60 »
266.1	12.5°	0.832058	6562.93 »	1.123025	6862.53 »
256.5	158.9°	0.832067	6562.86 »	1.123006	4862.61 »
245.3	306.2°	0.832094	6562.65 »	1.123014	4862.58 »
256.9	152.1°	0.832053	6562.97 »	1.122992	4862.67 »
266.0	10.4°	0.832066	6562.87 »	1.123013	4862.58 »
258.8	124.6°	0.832045	6563.03 »	1.122983	4862.71 »
128.3	13.2°	0.832079	6562.77 »	1.122955	4862.83 »
871.1	10.8°	0.832076	6562.79 »	1.123009	4862.60 »
Medeltal		*0.832067*	*6562.86$_0$* Å	*1.123004*	*4862.62$_1$* Å
Sannolikt fel		$\pm 2.6 \cdot 10^{-6}$	± 0.02 Å	$\pm 3.3 \cdot 10^{-6}$	$\pm 0.01_4$ Å

De sålunda erhållna medelvärdena på μ_{H_α} och λ_{H_α} överensstämma, som man finner, fullständigt med de av försöket med det tjockare interferensskiktet ovan (p. 10)

funna värdena. Tilldelar man det förut funna värdet på λ_{H_α}, på grund av dess större noggrannhet en dubbel vikt [1]), erhåller man såsom slutligt medelvärde av samtliga försök:

$$\lambda_{H_\alpha} = 6562.855 \text{ Å}.$$

Medan det av Pulfrich's försök härledda värdet på λ_{H_α} (vars noggrannhet dock är mycket mindre) fullständigt överensstämmer härmed, är det av de ovanstående försöken framgångna värdet på linjen H_β:s våglängd,

$$\lambda_{H_\beta} = 4862.62 \text{ Å},$$

icke mindre än 0.8 Å större än det av nämnda observators försök erhållna motsvarande värdet (jmf. ovan, p. 5). Emedan de sistnämnda med ett mycket tunt interferensskikt utförda försöken voro till antalet endast tre och de av desamma härledda värdena ganska mycket avvika från varandra, synes den ifrågavarande differensen mellan värdena på λ_{H_β} åtminstone delvis kunna tillskrivas den mindre noggrannheten hos den av Pulfrich utförda bestämningen.

Överensstämmelsen mellan de för mycket olika temperaturer erhållna värdena på μ_{H_α} och μ_{H_β} utgör ett nytt bevis för riktigheten av den redan i mitt förra arbete för $\mu_{Hg \text{ gul}_1}$ experimentellt bekräftade slutsatsen, att förhållandet mellan tvenne spektrallinjers våglängder i luft icke märkbart beror av temperaturen.

Av de ovan anförda försök, vid vilka linjen H_β kom till användning, utfördes, såsom även tidigare blivit antytt, försöken n:ris 1—12 enligt »försöksanordning II», vilken skiljer sig från den av Pulfrich använda försöksanordningen därigenom, att ljusstrålarna i de båda fallen genomgingo något olika beskaffade system av prismer och linser. Ehuruväl en genom selektiv absorption alstrad inverkan av

---

[1]) I betraktande av det nämnda försökets enstaka karaktär synes det knappast motiverat, att giva resultatet av detsamma en ännu större vikt.

glassorten på vissa genom glas gångna ljusstrålars våglängder icke synes teoretiskt alldeles utesluten, kan någon dylik inverkan här dock knappast hava förekommit, ity att försöket n:r 13, som utfördes med tillhjälp av samma apparat (A b b e's interferensdilatometer »resp. försöksanordning I»), varav även P u l f r i c h betjänade sig, och vilket försök på grund av det därvid använda luftskiktets relativt stora tjocklek ($d = 0.871$ mm) måste tillmätas en jämförelsevis stor noggrannhet, givit till resultat ett värde på λ_{H_β}, som t. o. m. närmare överensstämmer med medelvärdet för denna våglängd än flertalet av de av de andra försöken erhållna värdena. Såsom en möjlighet återstår visserligen ännu en inverkan av glasväggen hos geisslerröret, ehuru denna möjlighet med hänsyn till det nyssnämnda icke synes hava stor sannolikhet för sig.

9. Enligt B a l m e r's formel

$$\Lambda = \Lambda_0 \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

i vilken Λ betecknar en serielinjes våglängd i vakuum, Λ_0 en konstant våglängd och m ett helt tal, böra linjerna H_α och H_β motsvaras av $m =$ resp. 3 och 4. Om man enligt en i Recueil de const. phys., p. 432, anförd formel reducerar de ovan funna värdena på dessa linjers våglängder till vakuum, erhåller man

$$\Lambda_{H_\alpha} = 6564.668 \text{ Å} \text{ och } \Lambda_{H_\beta} = 4863.97 \text{ Å}.$$

För $m = 3$ giver det sålunda funna värdet på Λ_{H_α} för konstanten Λ_0 värdet *4647.038 Å*. Med användning härav får man då enligt B a l m e r's formel $\Lambda_{H_\beta} = 4862.72$ Å, vilket värde är över 1 Å mindre än det observerade värdet. I någon synnerligen noggrann överensstämmelse med nyssnämnda formel stå de ovan erhållna värdena på H_α:s och H_β:s våglängder således ej.

10. I det följande gives en sammanställning av de av olika observatörer erhållna och till det internationella systemet reducerade värdena på linjerna H_α:s och H_β:s våglängder i luft [1]).

	λ_{H_α}	λ_{H_β}
Mascart (1867)	6566.9 Å	4864.4 Å
Ångström (1868)	6566.3 »	4863.8 »
Ditscheiner (1871)	6564.2 »	4863.6 »
Ames (1890)	6562.8 »	4861.3 »
Pulfrich (1893)	6562.8 »	4861.8 »
Evershed (1901)	—	4859.3 »
d:o (1903)	—	4860.0 »
Författaren	6562.855 Å	4862.62 Å

Vad speciellt Evershed's värden på λ_{H_β} vidkommer, bör observeras, att dessa erhållits genom observation av solkoronan vid tvenne solförmörkelser och att följaktligen dessa även från varandra icke oväsentligt avvikande värden kunna hava påverkats av inkonstanta företeelser hos solen ävensom av solens och jordens relativa rörelse (jmf. ovan, p. 2, not 1). I det ena av sina arbeten (Phil. Trans. A, vol. *197*, p. 398; 1901) framhåller Evershed även uttryckligt svårigheten att noggrant mäta de starkare brytbara vätelinjernas våglängder, beroende på att dessa linjer lätt kunde förväxlas med andra närbelägna, varjämte han förutsätter möjligheten av att hans skala icke var fullkomligt fri från ett systematiskt fel i denna region.

Helsingfors, Maj 1916.

[1]) De av Mascart, Ångström och Ditscheiner härrörande värdena, som hämtats ur Landolt-Börnsteins tabeller av år 1883, äro här hänförda till den såsom internationell sekundär étalong använda våglängden $\lambda_{D_1} = 5895{,}94$ Å (se Recueil de const. phys., p. 433; 1913). Beträffande Ames' och Evershed's värden, se ovan p. 4, not 2.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 28.

Fyra nya föränderliga stjärnor.

Af

R. Furuhjelm.

Vid de jämförelser, som jag med Helsingfors Observatoriums stereokomparator verkställt mellan äldre och nyare upptagningar af regioner tillhörande Observatoriets fotografiska zon, har jag funnit ett antal föränderliga stjärnor. Uppgifter härom hafva tidigare lämnats till »*Astronomische Nachrichten*», hvilken tidskrifts redaktion ombesörjer den preliminära inregistreringen af dylika stjärnor. Efter mitt senast gjorda meddelande till sagda tidskrift (i April 1914) har jag observerat ytterligare fyra stjärnor, hvilkas variabilitet synes mig ådagalagd. Bestämningen af dessa stjärnors ljusstyrka har skett enligt Argelanders metod (*Stufenschätzungen*), och meddelas här nedan resultaten af uppskattningarna.

I. *1916 Aurigæ.*

Denna stjärna är N:o 235 å katalogplåten 236 och N:o 74 å plåten 240. Enligt »*Catalogue photographique du ciel. Zone de Helsingfors, T. II*» finner man för ifragavarande stjärna följande noggranna ort för 1900.0:

$$\alpha = 5^h\ 38^m\ 38^s.55; \quad \delta = +41°\ 6'\ 25.''3.$$

Härur beräknas följande approximativa ort för 1855.0:

$$\alpha = 5^h\ 35^m\ 28^s; \quad \delta = +41°\ 4'.9.$$

Såsom jämförelseobjekt har jag begagnat nedannämnda stjärnor, hvilkas af Donner bestämda storleksklasser å de två katalogplåtarna jämväl här meddelas.

	Plåt 236		Plåt 240		Medeltal
	Nr	*m*	Nr	*m*	*m*
a	234	10.7	73	10.7	10.70
b	240	10.7	95	10.7	10.70
c	243	10.5			10.50
d	227	9.7	66	9.7	9.70
e	211	10.2	54	10.3	10.25
f	233	10.6			10.60

Sammanlagdt finnas å Observatoriet 5 plåtar af regionen 236 och 6 af regionen 240 med en eller flere expositioner. Nedanstående tabell gifver för dessa plåtar 1) regionens nummer, 2) expositionens nummer, 3) dess längd, 4) Helsingfors medeltid för expositionens midt, 5) de gjorda uppskattningarna och 6) den resulterande storleksklassen. Variabeln betecknas med x.

Tabell I.

Region	Exp.	Längd	H:fors medeltid	Uppskattningar	*m*
236	1	6^m	1896 Febr. 10 8^h 59^m	*a* 3 *x*, *b* 2.5 *x*, *c* 5 *x*	10.95
	2	3	9 5	*a* 2 *x*, *x b*, *c* 4 *x*	10.83
240	1	8	1896 Febr. 11 8 50	*x* 6 *b*, *x* 3 *e*, *d* 2 *x*	10.02
	2	5	9 1	*x* 5 *b*, *x* 3 *e*, *d* 3 *x*	10.07
240	1	6	1896 Febr. 17 7 57	*x* 4 *b*, *x* 8 *a*, *d* 2 *x*	10.07
	2	3	8 2	*x* 4 *b*, *x* 5 *a*, *d x*	10.07
236	1	30	1898 Jan. 15 6 6	*x* 1 *c*, *x* 2 *e*, *d* 4 *x*	10.17
	2	30	» 16 7 42	*x* 4 *c*, *x* 3 *e*, *d* 2 *x*	9.95
	3	30	8 13	*x* 5 *c*, *x* 3 *e*, *d* 3 *x*	9.95
236	1	7	1898 Dec. 12 5 4	*d* 5 *x*, *x* 7 *c*, *e* 1 *x*	10.10
	2	3.5	10	*d* 6 *x*, *x* 5 *c*, *e x*	10.17
236	1	7	1899 April 3 9 19	*d* 3 *x*, *x* 7 *c*, *x* 2.5 *e*	9.94
	2	3.5	25	*d* 4 *x*, *x* 5 *c*, *x* 1 *e*	10.07

Region	Exp.	Längd	H:fors medeltid	Uppskattningar	m
		m	h m		
240	1	60	1907 Jan. 10 5 23	$x\,7\,b$, $x\,4\,e$, $d\,x$	9.68
240	1	40	1910 Jan. 12 5 43	$x\,7\,a$, $x\,3\,e$, $d\,1\,x$	9.78
240	1	40	1910 Dec. 3 5 46	$x\,5\,b$, $x\,4\,e$, $d\,x$	9.79
236	1	5	1911 Febr. 5 9 4	$x\,5\,c$, $d\,2\,x$, $x\,3\,e$	9.95
	2	2.5	9 8	$x\,6\,c$, $d\,3\,x$, $x\,2\,e$	9.97
240	1	5	1911 Febr. 25 7 55	$d\,5\,x$, $x\,6\,b$, $x\,8\,a$	10.10
	2	2.5	8 0	$d\,5\,x$, $x\,4\,b$, $x\,6\,a$	10.20

Ur uppskattningarna beräknades först värdet af en »Stufe», *s*, för olika expositionstider, och funnos härvid följande belopp.

Exp. tid.	2.5—5 min.	5—8 min.	30 min.	40 à 60
s	$0^m.10$	$0^m.09$	$0^m.11$	$0^m.15$

Med dessa värden härleddes sedan de i den sista kolumnen af ofvanstående tabell upptagna storleksklasserna.

Beträffande periodens *amplitud* visa de erhallna talen, att densamma utgör åtminstone 1 storleksklass.

Föränderlighetens typ framgår själffallet ej ur det förhandenvarande ringa materialet, ännu mindre kan ljuskurvan bestämmas; dock synes det icke omöjligt, att vi här hafva att göra med en variabel af *Algol*typen. Härpå tyder den hastiga tillväxten i ljusstyrka från 1896 Febr. 10 till Febr. 11 äfvensom de tämligen konstanta värden, som för flertalet af de observerade tiderna erhållas.

2. *1916 Aurigæ.*

Denna stjärna förekommer å katalogplåten 276, där den har nummern 151 och storleken $10^m.2$, men har ej framträdt å den angränsande plåten 280. Den noggranna positionen för 1900.0 är enligt Tom. III af Observatoriets publikationer

$$\alpha = 6^h\,33^m\,57^s.14\,;\quad \delta = +44^\circ\,15'\,26''.5,$$

hvarur för 1855.0 erhålles

$$\alpha = 6^h\,30^m\,41^s; \quad \delta = +44°\,17'.6.$$

Af regionen 276 finnas 3 plåtar, af 280 5. Granskningen af dessa platar i afseende å variabeln i fråga har gifvit de i tabell II ingående resultaten. De med *a*, *b* och *c* betecknade jämförelsestjärnorna äro följande:

	Plåt N:o 276		Plåt 280		Medeltal
	Nr	*m*	Nr	*m*	*m*
a	152	10.5	80	10.5	10.50
b	157	10.4	86	10.5	10.45
c	136	10.1	66	10.3	10.20

Tabell II.

Region	Exp.	Längd	H:fors medeltid	Uppskattningar	*m*
280	1	6ᵐ	1892 Mars 22 5ʰ 6ᵐ	osynlig	< 11.0
	2	3		»	
276	1	7	1894 Dec. 17 5 18	*x* 4 *a*, *x* 5 *b*, *c* 1 *x*	10.14
	2	3.5	24	*x* 3 *a*, *x* 4 *b*, *c* 2 *x*	10.23
280	1	6	1896 Febr. 18 8 20	osynlig	< 10.9
	2	3	25	»	
280	1	6	1897 Mars 22 9 40	*a* 3 *x*, *b* 2 *x*	10.70
	2	3	45	för svag att uppskatta	
276	1	60	1902 Febr. 15 4 51	bland de svagaste å plåten	13.5
280	1	30	1905 Febr. 3 3 40	bland de svagaste å plåten	13.5
	2	30	4 11		
	3	30	4 42		
280	1	5	1911 Febr. 26 8 26	osynlig	< 10.9
	2	2.5	31	»	
276	1	5	1914 Jan. 10 5 18	osynlig	< 11.0
	2	2.5	22	»	

Såsom värde för en »Stufe» har antagits $0^m.09$. — Amplituden är här mer än tre storleksklasser; beträffande variabilitetens natur kunna däremot självfallet inga bestämda slutsatser dragas ur det obetydliga materialet.

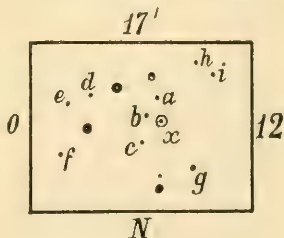
3. *1916 Cygni.*

Den tredje af mig nu funna variabeln är gemensam för regionerna 911, 915 och 918. Då för samtliga dessa regioner blott stjärnornas rätvinkliga koordinater å katalogplåtarna blifvit bestämda, har endast stjärnans approximativa ort kunnat härledas. Denna har beräknats genom anslutning till fyra å katalogplåten 915 belägna *A. G. Bonn*-stjärnor och befunnits vara

$$\text{för } 1900.0 \quad \alpha = 21^h\,45^m\,10^s.4;\quad \delta = +40°\,40'\,17'';$$
$$\text{och } » \ 1855.0 \quad \alpha = 21^h\,43^m\,21^s\ ;\quad \delta = +40°\,27'.8.$$

Variabelns läge i förhållande till omkringliggande stjärnor framgår af nedanstående kartskiss. För de såsom jämförelseobjekt använda stjärnorna *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h* och *i* hafva storleksklasserna på följande sätt approximativt härledts. För de sex sistnämnda existera af Donner gjorda uppskattningar, hvilka reducerats till plåtcentrum, hvarefter medeltalen af de skilda uppskattningarna bildats och korrektionen till systemet anbringats. Plåtarnas speciella storleksklasskorrektioner hafva, då anslutningar ännu ej egt rum, icke kunnat beaktas. För *a*, *b* och *c* hafva storleksklasserna bestämts genom anslutning till de öfriga jämförelsestjärnorna. De värden som för jämförelsestjärnorna antagits, hafva sålunda blifvit följande

a	$11^m.18$	*f*	$9^m.75$
b	11 .12	*g*	10 .01
c	11 .26	*h*	10 .84
d	10 .69	*i*	10 .59
e	10 .74		



Af region 911 finnas 3, af 915 5 och af 918 4 plåtar. Resultaten af de å dem gjorda uppskattningarna angifvas i tabell III jämte öfriga nödiga data.

Tabell III.

Region	Exp.	Längd	H:fors medeltid	Uppskattningar	*m*
915	1	6ᵐ	1895 Sept. 3 23ʰ 14ᵐ	*x* 2 *d*, *x* 3 *e*, *g* 3 *x*	10.42
	2	3	19	*x* 1 *d*, *x* 4 *e*, *g* 4 *x*	10.46
911	1	6	1895 Sept. 21 22 20	*g* 7 *x*, *x* 3 *h*	10.60
	2	3	25	*x* för svag för uppskattn.	—
918	1	6	1895 Sept. 21 22 36	*x* 4 *d*, *x* 5 *e*, *g* 5 *x*	10.36
	2	3	41	*x* för svag för uppskattn.	—
911	1	60	1897 Sept. 17 23 20	*g* 6 *x*, *x* 4 *h*	10.48
915	1	30	1897 Sept. 26 21 24	*x d*, *x* 3.5 *e*, *x* 4 *h*	10.63
	2	30	Okt. 3 23 36	*x* 1 *d*, *x* 3 *e*, *x* 5 *h*	10.61
918	1	60	1900 Sept. 2 22 37	*x* 2 *d*, *x* 4 *e*, *x* 5.5 *h*	10.56
915	1	30	1906 Sept. 18 23 14	*d* 1 *x*, *x e*, *h* 1 *x*	10.79
	2	30	45	*d* 3 *x*, *e* 2 *x*, *h* 1.5 *x*	10.87
	3	30	0 13	*d* 3.5 *x* *e* 2 *x*, *h* 2.5 *x*	10.89
918	1	60	1906 Sept. 21 22 22	*x* 1 *d* *x* 2 *e*, *i* 1 *x*	10.64
915	1	30	1906 Nov. 11 23 0	*x* 1 *d*, *x* 2 *e*, *x* 4 *h*	10.64
	2	30	31	*d* 2 *x*, *x* 2 *e*, *x* 4 *h*	10.69
	3	30	0 2	*d x*, *x* 3 *e*, *x* 5 *h*	10.62
915	1	5	1910 Sept. 13 23 46	*b* 3 *x*, *a* 3 *x*, *c* 2 *x*	11.42
	2	2.5	50	*b* 2 *x*, *a* 2 *x*, *c* 1 *x*	11.32
911	1	5	1910 Sept. 26 22 36	*x* 2 *h*, *g* 8 *x*, *x* 8 *b*	10.60
	2	2.5	41	*x i*, *g* 6 *x*	10.56
918	1	5	1910 Sept. 26 22 49	*g* 5 *x*, *d* 1 *x*, *x* 4 *h*	10.57
	2	2.5	53	*d* 6 *x*, *d* 2 *x*, *x* 5 *h*	10.60

Värdet af en »Stufe» utgör enligt ofvanstående uppskattningar för 2.5—6 min. exp. tid $0^m.09$ och för de längre tiderna $0^m.05$.

Amplituden är här icke mera än något öfver en storleksklass. I öfrigt observeras, att ljusstyrkan hållit sig någor-

lunda konstant i flertalet fall; blott för 1906 Sept. 18 och särskildt för 1910 Sept. 13 förekomma större afvikelser.

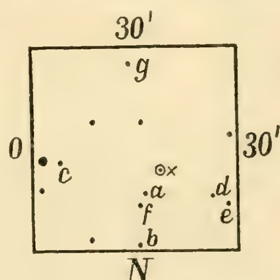
4. *1916 Andromedæ.*

Variabeln tillhör regionerna 994, 998 och 1001 af Helsingfors fotografiska zon. Ej häller för denna del af zonen äro definitiva orter beräknade, hvarför blott variabelns approximativa position ur läget på katalogplåten 998 härledts. Jag har funnit

för 1900.0 $\alpha = 23^h\,39^m\,56^s.7$; $\delta = +45°\,7'\,53''$;
och » 1855.0 $\alpha = 23^h\,37^m\,44^s$; $\delta = +44°\,52'.9$.

Vidstående kartskiss ger stjärnans läge i förhållande till omkringliggande. Jämförelsestjärnornas ljusstyrka har bestämts på samma sätt som i nästföregående fall; följande värden ha erhållits

a	$9^m.69$	*e*	$9^m.15$
b	9 .91	*f*	8 .77
c	9 .67	*g*	9 .07
d	8 .94		



Tabellen IV är uppställd pa samma sätt som de tidigare.

Tabell IV.

Region	Exp.	Längd	H:fors medeltid	Uppskattningar	m
998	1	6^m	1894 Sept. 30 $0^h\,34^m$	*x* 2 *a*, *x* 3 *c*, *x* 1 *b*	9.62
	2	3	39	*x* 2 *a*, *x* 4 *c*, *x* 2 *b*	9.57
994	1	6	1894 Okt. 22 23 39	*f* 2 *x*, *d* 2 *x*, *x* 3 *g*	8.95
	2	3	44	*f* 3 *x*, *d* 3 *x*, *x* 2 *g*	9.02
1001	1	6	1894 Okt. 22 23 55	*f* 2 *x*, *d* 2 *x*, *x* 2 *g*	8.97
	2	3	0 0	*f* 2 *x*, *d* 2 *x*, *x* 3 *g*	8.95

Region	Exp.	Längd	H:fors medeltid	Uppskattningar	m
		m	h m		
1001	1	7	1894 Okt. 23 23 53	$f\,2\,x$, $d\,x$, $x\,g$	8.97
	2	3.5	58	$f\,3\,x$, $d\,x$, $x\,g$	8.90
1001	1	30	1898 Okt. 16 0 17	$f\,1\,x$, $d\,x$, $x\,3\,g$	8.87
	2	30	49	$f\,2\,x$, $d\,x$, $x\,g$	8.98
	3	30	Okt. 19 0 10	$f\,2\,x$, $d\,2\,x$, $x\,2\,g$	8.88
994	1	30	1902 Okt. 6 22 55	$f\,2\,x$, $x\,2\,d$, $x\,2\,g$	8.87
	2	30	23 29	$f\,2\,x$, $x\,d$, $x\,2\,g$	8.93
	3	30	59	$f\,3\,x$, $x\,d$, $x\,2\,g$	8.95
998	1	60	1903 Dec. 10 1 55	$f\,x$, $x\,1\,d$, $x\,2\,e$	8.88
1001	1	30	1906 Okt. 25 1 52	$x\,1\,f$, $d\,x$, $x\,2\,g$	8.85
	2	30	2 25	$x\,f$, $d\,1\,x$, $x\,1\,g$	8.93
	3	30	56	$x\,f$, $d\,1\,x$, $x\,1\,g$	8.93
998	1	5	1909 Okt. 11 0 49	$d\,1\,x$, $x\,1\,e$, $f\,1\,x$	8.98
	2	2.5	53	$d\,3\,x$, $x\,3\,e$, $x\,3\,f$	9.02
1001	1	5	1910 Okt. 30 23 24	$f\,1\,x$, $x\,1\,d$, $x\,2\,g$	8.88
	2	2.5	30	$f\,1\,x$, $x\,1\,d$, $x\,1\,g$	8.90
994	1	5	1911 Okt. 12 23 49	$f\,2\,x$, $d\,1\,x$, $x\,3\,g$	8.93
	2	2.5	55	$f\,2\,x$, $d\,2\,x$, $x\,3\,g$	8.95

Värdet af en »Stufe» har för de kortare expositionerna funnits vara $0^m.07$, för de längre $0^m.08$.

Såsom ur tabellen framgår, är med undantag för den första platen ljusstyrkan i det närmaste konstant. Variabiliteten måste dock anses ådagalagd, då de två expositionerna å nämnda plat gifva i det närmaste öfverensstämmande värden, som afvika med ungefär $0^m.6$ från de öfriga.

*

Såsom medelfel för en enstaka storleksuppskattning framgår ur ofvanstaende material $\pm 0^m.10$; en på tre uppskattningar fotande storleksklassbestämning har sålunda medelfelet

$$\pm 0^m.06.$$

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 29.

Smärre förenklingar vid korrelationsberäkning jämte tillämpning på några meteorologiska exempel

af

OSC. V. JOHANSSON.

För att uttrycka graden af det inbördes lineära beroendet mellan tvenne talserier, har man på senaste tid, bl. a. i meteorologin, allt allmännare börjat betjena sig af den s. k. korrelationsfaktorn:

1) $$r = \frac{\Sigma xy}{n\,\sigma_x\,\sigma_y}$$

där x och y äro för de båda serierna samhöriga värden, uttryckta i afvikelser från de aritmetiska medeltalen, n är antalet dylika värdepar, σ_x och σ_y åter äro medelafvikelserna:

2) $$\sigma_x = \sqrt{\frac{\Sigma x^2}{n}} \quad \sigma_y = \sqrt{\frac{\Sigma y^2}{n}}.$$

Alltså kan 1) äfven skrifvas:

3) $$r = \frac{\Sigma xy}{\sqrt{\Sigma x^2 \,.\, \Sigma y^2}}$$

en formel, enligt hvilken r allmänt beräknas. Enligt definitionen på x och y har man äfven

4) $$\Sigma x = 0 \text{ och } \Sigma y = 0.$$

Hela denna korrelationsberäkning gäller under den förutsättning, att de betraktade afvikelserna kunna anses vara tillfälliga fel, för hvilka den Gausska frekvenskurvan för felfördelning gäller. Under denna förutsättning har Pearson[1]) för sannolika felet hos r härledt uttrycket:

5) $$s = 0.6745 \frac{1 - r^2}{\sqrt{n}}.$$

För att denna korrelationsmetod skall kunna få en möjligast vidsträckt användning, är det önskvärdt, att det härför erforderliga mekaniska räknearbetet blir så vidt möjligt schematiskt och förenkladt. I detta syfte har bl. a. Sresnevskij anfört ett schema för beräkningen äfvensom en koncentrerad tabell öfver kvadrattalen från 1—1000. I samma syfte vill jag också påpeka ett par omständigheter, som vid beräkningen visat sig vara tidsbesparande eller annars fördelaktiga.

I och för beräkning af det sannolika felet på r kan med fördel uttrycket 5) tabelleras. En dylik tabell med argumenten r och n, r varierande från 0.1 till 1.0 med intervallen 0.05 och n växlande mellan 10 och 100 med intervallen 5 meddelas här bredvid[3]).

Ur denna kan man med praktiskt tillräcklig noggrannhet för hvarje r och hvarje $n \leq 100$ uttaga värdet på s. Då vidare dessa sannolika fel enligt 5) äro omvändt proportionella mot kvadratroten ur antalet termer, får man lätt äfven

---

[1]) Phil. Transact. London (191) 1908.

[2]) Метеорологическій Вѣстникъ. 1915 s. 153.

[3]) Då denna tabell var under arbete, erhöll jag Tichomirovs afhandling (i Recueil de Géophysique publ. par l'Observ. Phys. Central Nicolas, Tome II Fasc. 3), där en dylik mindre fullständig tabell med 2 decimaler också anföres, s. 24.

Tabell för 1000 s, $\left(s = 0.6745 \frac{1-r^2}{\sqrt{n}}\right)$

r \ n	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
0.10	211	172	149	133	122	113	106	100	94	90	86	83	80	77	75	72	70	69	67
.15	208	170	147	132	120	111	104	98	93	89	85	82	79	76	74	72	69	68	66
.20	205	167	145	130	118	109	102	97	92	87	84	80	77	75	72	70	68	66	65
.25	200	163	141	126	115	107	100	94	89	85	82	78	76	73	71	69	67	65	63
.30	194	158	137	123	112	104	97	91	87	83	79	76	73	71	69	67	65	63	61
.35	187	153	132	118	108	100	94	88	84	80	76	73	71	68	66	64	62	61	59
.40	179	146	127	113	103	96	90	84	80	76	73	70	68	**65**	**63**	**60**	**60**	**58**	**57**
.45	170	139	120	108	98	91	85	80	76	**73**	**69**	**67**	**64**	62	60	58	57	55	54
.50	160	131	113	101	92	86	**80**	**75**	**72**	68	65	63	60	58	57	55	53	52	51
.55	149	121	105	94	**86**	**80**	74	70	67	63	61	58	56	54	53	51	50	48	47
.60	137	111	**97**	**86**	79	73	68	64	61	58	56	54	52	50	48	47	46	44	43
.65	123	**101**	87	78	71	66	62	58	55	53	50	48	47	45	44	42	41	40	39
.70	**109**	89	77	69	63	58	54	51	49	46	44	43	41	40	38	37	36	35	34
.75	93	76	66	59	54	50	47	44	42	40	38	37	35	34	33	32	31	30	30
.80	77	63	54	49	44	41	38	36	34	33	31	30	29	28	27	26	26	25	24
.85	59	48	42	37	34	32	30	28	26	25	24	23	22	22	21	20	20	19	19
.90	41	33	29	26	23	22	20	19	18	17	17	16	15	15	14	14	14	13	13
.95	21	17	15	13	12	11	10	10	9	9	8	8	8	8	7	7	7	7	7
1.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

för större värden på n (= 120, 125, 135, 140, 150, 160 o. s. v.) värdet på s såsom en viss bråkdel af det i tabellen anförda. Så t. ex. är s för $n = 120$ ½ af det, som är anfördt för $s = 30$, för 125 = $^1/_5$ af det för 5 o. s. v.

Enligt Hooker vore det fullständigt säkert att en korrelation mellan tvenne serier egde rum, ifall $r > 6\ s$. De första värdena i tabellen, där detta förhållande eger rum, äro utmärkta genom fet stil, hvaraf synes att för $n = 10$ fordras ett värde på r nära 0.7, för n 100 åter endast $r =$ 0.35.

En annan förenkling vid beräkningen gäller sådana fall, då man koordinerar ett olika antal termer i en talserie med motsvarande i andra serier. Då behöfver man ej i hvarje särskildt fall beräkna produkt- och kvadratsummor ånyo, utan får de nya enklare med användande af de förra och med beaktande af likheterna 4). Beteckna vi t. ex. termerna i tvenne serier med X och Y och undersöka i ett första fall korrelationen mellan de n första termerna från X_1 och Y_1 till X_n och Y_n. Vi bilda då först de aritmetiska medeltalen:

$$\frac{\sum_1^n X}{n} = X_m \text{ och } \frac{\sum_1^n Y}{n} = Y_m$$

samt däraf afvikelserna $x_1 = X_1 - X_m$, $y_1 = Y_1 - Y_m$ o. s. v. Däraf följer $\sum_1^n x = 0$ och $\sum_1^n y = 0$ samt r beräknas enl. 1). I ett annat fall medtaga vi åter $n + p$ termer och få andra genomsnittsvärden:

$$\frac{\sum_1^{n+p} X}{n+p} = X_m - a \qquad \frac{\sum_1^{n+p} Y}{n+p} = Y_m - b$$

och afvikelser $x_1 + a$, $y_1 + b$ o. s. v. Då nu produkt- och kvadratsummorna i och för r beräknas, får man för de n första termerna, emedan $\sum_1^n x = 0$ och $\sum_1^n y = 0$:

$$6)\quad \begin{cases} \sum_1^n (x+a)(y+b) = \sum_1^n xy + n\,ab \\ \sum_1^n (x+a)^2 = \sum_1^n x^2 + n\,a^2 \\ \sum_1^n (y+b)^2 = \sum_1^n y^2 + n\,b^2 \end{cases}$$

Då $\sum_1^n xy$, $\sum_1^n x^2$ och $\sum_1^n y^2$ förut äro bildade, fås häraf de nya kvantiteterna sålunda enkelt genom addition af n gånger ab, a^2 och b^2. Härtill komma då självfallet resp. summor, erhållna ur de p nya termerna. På dylikt sätt kan i alla analoga fall väsentlig underlättnad vinnas.

En tredje förenklingsmetod, som jag här ville framhålla och föreslå åtminstone såsom kontrollräkning är en formel för r, där kvadratsummorna äro ersatta med genomsnittsafvikelserna. För beräkning af sannolika felet hos ett medelvärde använder man ju särskildt i meteorologin med fördel ett dylikt förenkladt förfaringssätt, den s. k. Fechners formel i st. f. den stränga. Såsom Laska[1]) framhållit, är nämligen den effektiva betydelsen af hela korrelationsmetoden ungefär likvärdig med den s. k. Cornuska satsen att

$$7)\qquad \frac{2\sigma^2}{e^2} = \pi$$

där σ såsom ofvan betecknar medelafvikelsen och e är genomsnittsafvikelsen. Denna sats användes ju f. ö. i meteorologin såsom ett kriterium på att resp. talseriers växlingar följa samma lagar, som de tillfälliga felen. Såsom Laska påpekar, är detta dock endast ett nödvändigt, men ej tillräckligt villkor för att Gauss' frekvenskurva föreligger och att minsta kvadratmetoden är användbar. I alla fall torde man för beräkning af r kunna betjäna sig af samma sats, i synnerhet som det merändels ju endast är fråga om ungefärliga värden på r. Då enl. 7):

---

[1]) Meteorol. Zeitschr. 1913 s. 558.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, e$$

fås alltså enl. 1) såsom förenkladt uttryck för r:

8) $$r = \frac{2\, \Sigma xy}{n\, \pi\, e_x\, e_y}.$$

Då genomsnittsafvikelserna:

$$e_x = \frac{\Sigma |x|}{n} \quad \text{och} \quad e_y = \frac{\Sigma |y|}{n}$$

i och för kontroll af de aritmetiska medelvärdena och afvikelserna x och y samt för andra ändamål föreligga färdigt beräknade, innebär formeln 8) en mycket väsentlig tidsbesparing. Tidsförlusten vid dess användande såsom kontroll af beräkningen enligt formel 3) är åter minimal. Den dubbla räkningen ger tillika upplysning om hela metodens användbarhet öfver hufvud.

För belysande af nämnda förenklingar skola i det följande några exempel anföras, som tillika innebära smärre positiva resultat för några af mig förut behandlade meteorologiska korrelationsfrågor.

Solfläckarna och temperaturen.

Emedan sambandet mellan den 11-åriga solfläcksperioden och vissa terrestriska företeelser är ett af de mest behandlade spörsmålen af denna art, särskildt inom meteorologin, må här först för 10—100-års perioder inom 1801—1910 anföras de för korrelationsfaktorns beräkning erforderliga kvadratsummorna, bildade enligt Wolfs utjämnade relativtal utan decimaler [1]). Följande tabell, där dessa meddelas, är uppställd sålunda, att på samma rad anföras alla kvadratsummor, som gälla för perioder, hvilka börja med samma årtal, angifvet till venster, medan de skilda kolumnerna innehålla alla kvadratsummor för lika långa perioder om 10—100 år inom de 110 åren 1801—1910.

---

[1]) Meteorol. Zeitschrift 1902 o. 1915.

Kvadratsummor af afvikelserna för solfläckarnas utjämnade relativtal (Σx^2):

Första året	Antal år									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1801	3100	5180	12393	41751	52501	67654	80677	94987	101383	108143
1811	2019	9280	37098	52502	61579	74110	88597	95306	101899	106627
1821	6810	30327	43980	53424	65352	80454	87999	94616	99834	—
1831	17703	31250	42207	54153	70137	78516	85284	90920	—	—
1841	13177	23044	34924	50110	57546	64169	68673	—	—	—
1851	9099	21265	36004	42780	49387	54042	—	—	—	—
1861	11854	26881	33655	40268	44880	—	—	—	—	—
1871	14307	20261	27192	31519	—	—	—	—	—	—
1881	5768	12878	17172	—	—	—	—	—	—	—
1891	6590	11180	—	—	—	—	—	—	—	—
1901	4202	—	—	—	—	—	—	—	—	—

En på likartadt sätt uppställd tabell öfver medeltalet solfläckar är följande (X_m):

Första året	Antal år									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1801	26.0	24.2	26.9	36.8	40.9	41.7	43.7	43.0	42.1	42.4
1811	22.5	27.4	40.3	44.7	44.8	46.2	45.5	44.2	44.3	43.5
1821	32.2	49.2	52.1	50.4	50.9	49.3	47.3	47.0	45.8	—
1831	66.3	62.0	56.4	55.6	52.7	49.8	49.1	47.5	—	—
1841	57.7	51.5	52.1	49.3	46.5	46.2	44.6	—	—	—
1851	45.3	49.2	46.5	43.6	44.0	42.7	—	—	—	—
1861	53.2	47.2	43.1	43.6	42.2	—	—	—	—	—
1871	41.1	38.0	40.4	39.4	—	—	—	—	—	—
1881	35.0	40.1	38.9	—	—	—	—	—	—	—
1891	45.2	40.8	—	—	—	—	—	—	—	—
1901	36.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Endast kvadratsummorna i den första kolumnen äro direkte beräknade. För de längre perioderna äro de successivt härledda enligt den genom formlerna 6) angifna för-

kortade metoden. Summorna för 20 år hafva sålunda beräknats genom summering af resp. ingående 10-års perioder, hvartill satts 10 ggr resp. medeltals afvikelsekvadrat. På samma sätt har 30 år behandlats såsom 10 + 20 år, 40 = 20 + 20, 50 = 20 + 30, 60 = 30 + 30, 70 = 30 + 40, 80 = 40 + 40, 90 = 40 + 50 och 100 = 50 + 50. Såsom kontroll beräknades summan direkte för perioden 1801—1900 och erhölls $\Sigma x^2 = 108077$, ett värde, som är endast 66 enheter mindre än det ofvan anförda. Med användande af dessa tabeller kan man enklare också erhålla Σx^2 för perioder, som ej sammanfalla med de angifna jämna decennierna, om man begagnar sig af samma formler 6).

För beräkning af korrelationen mellan lufttemperaturen (y) och solfläckarna (x) har användts de af Mielke[1]) härledda temperaturafvikelserna för 5 zoner af jordklotet under den 42-åriga perioden 1869—1910, hvarvid erhölls:

	Σxy	Σy^2	$\frac{\Sigma\|y\|}{n}$	r	s	$r_1 — r_2$
Troper	—114.6	2.27	0.19	—0.375	±0.090	0.012
Subtroper	— 92.0	0.99	.12	— .455	± .083	.001
Varma temp. zonen	—146.8	4.47	.25	— .342	± .092	.000
Kalla » »	—164.0	10.05	.37	— .258	± .097	— .003
Kalla zonen . . .	—202.4	7.83	.31	— .356	± .091	— .025
Medeltal	—	—	—	—0.357	±0.091	±0.008

Värdet på Σx^2 är direkte beräknadt 41281, medan enligt tabellen å sid. 5 erhålles 41146, en olikhet, som först på fjärde decimalen hos r har en inverkan. I senaste tabell är värdet r_1 härledt ur genomsnittsafvikelserna $\frac{\Sigma|y|}{n}$ och $\frac{\Sigma|x|}{n}$ = 25.8 enligt formel 8). Differenserna $r—r_1$ äro såsom synes relativt små, i genomsnitt 0.008 eller 2 % af r, men endast $^1/_{11}$ af sannolika felet. Det negativa värdet på r anger det af Köppen först påvisade inversa beroendet mellan solfläckar och lufttemperatur. Det sannolika felet är här c.

[1]) Aus dem Archiv der Deutschen Seewarte, XXXVI 1913 s. 17.

$\frac{r}{4}$, men måste sambandet likväl anses vara fullkomligt säkerställdt. Walker har i medeltal för 100 orter funnit korrelationsfaktorn för samma element vara betydligt mindre, — 0.13 [1]). Det sannolika felet för medeltalet finner Walker på vanligt sätt ur de enskilda värdenas medelfel vara $\pm$ 0.019. För vårt värde ofvan $r = -0.36$, funne man på samma sätt $\pm$ 0.033.

Vidare har jag speciellt för Helsingfors undersökt beroendet mellan solfläckar (x) och temperatur (y), emedan jag tidigare funnit, att en afvikelse från Köppens regel här eger rum, särskildt på våren [2]). Perioden 1831—1910 behandlad skildt för de 8 decennierna och de 4 årstiderna gaf resultaten å sid. 10.

Korrelationsfaktorerna äro således i medeltal för de 8 decennierna mycket små, så att något beroende af solfläckar på detta sätt ej kan konstateras. Endast för våren framgår ett värde, 0.19$\pm$0.07, af någon betydelse och då 6 decennier af 8 visa ett positivt värde, synes den förut funna afvikelsen från den allmänna regeln bestyrkt. Detta framgår allt ur medelvärdena för de 8 decennierna. I den sista kolumnen hafva äfven anförts värden, som direkte beräknats för den 80-åriga perioden enligt formlerna 6). Såsom synes äro dessa något afvikande, fortfarande dock små. Vill man endast, såsom vanligt är, hafva reda på temperaturens eller något annat elements beroende af den 11-åriga solfläcksperioden, så synes det förra beräkningssättet vara det riktigare. Behandlas hela perioden såsom en enhet, inkomma nämligen i r äfven andra eventuella solfläcksperioders verkan. Såsom bl. a. af talen å s. 7 framgår, visa solfläckarna också längre perioder (i talen synes någon lång period om 80—100 år tydligare än den Lockyer-Brücknerska om 35 år) och temperaturen i Helsingfors synes bero af dessa. Då de för denna korrelation erforderliga produkt- och kvadrat-

[1]) Memoires of the Indian Meteorological Department, Vols XX and XXI. Simla 1910 to 1915. Endast ett referat i Quarterly Journal of the Royal Meteorol. Soc. April 1916, har varit mig tillgängligt.

[2]) Meteorol. Zeitschr. 1905, s. 145.

Sambandet mellan solfläckar *(x)* och temperaturen *(y)* i Helsingfors 1831—1910.

		1831—40	1841—50	1851—60	1861—70	1871—80	1881—90	1891—1900	1901—10	Med.	1831—80
	e_x	35.7	31.7	26.1	27.7	32.1	23.2	22.8	18.6	27.2	
Vinter	$(\Sigma xy):n$	—345.1	—200.2	363.5	19.0	—210.3	—40.9	—137.9	48.1	—63.0	—93.7
	$(\Sigma y^2):n$	465.4	570.5	266.7	627.9	1160.6	715.5	649.9	267.5	590.5	628.4
	e_y	18.6	19.7	13.4	23.3	30.6	23.5	20.7	13.1	20.4	
	r	—0.38	—0.23	0.74	0.02	—0.16	—0.06	—0.21	0.14	—0.02	—0.11
	$r_1 - r$	0.05	0.03	—0.08	0.00	0.02	0.01	0.02	—0.01	0.01	
Vår	$(\Sigma xy):n$	—103.7	148.9	90.2	276.1	175.3	—101.1	117.7	7.7	76.4	426.0
	$(\Sigma y^2):n$	137.8	250.8	93.7	193.2	110.2	362.3	169.5	248.0	195.7	1715.5
	e_y	10.2	13.4	8.1	10.4	7.4	11.9	10.4	13.6	10.7	
	r	—0.21	0.26	0.31	0.58	0.44	—0.22	0.35	0.02	0.19	0.11
	$r_1 - r$	0.03	—0.04	—0.04	0.03	0.03	—0.01	—0.03	0.00	0.00	
Sommar	$(\Sigma xy):n$	—56.8	—57.1	56.3	—97.9	38.6	17.1	—40.3	—4.2	—18.0	—240.0
	$(\Sigma y^2):n$	126.9	124.8	155.6	179.2	92.9	53.7	96.2	147.8	122.1	1052.1
	e_y	9.7	9.8	9.8	9.4	8.9	6.1	8.0	8.8	8.8	
	r	—0.12	—0.14	0.15	—0.21	0.11	0.10	—0.16	—0.02	—0.04	—0.08
	$r_1 - r$	0.02	0.02	—0.01	—0.03	—0.02	—0.02	0.02	0.00	0.00	
Höst	$(\Sigma xy):n$	—21.1	13.3	112.2	2.3	—32.4	27.0	—74.2	28.4	6.9	86.7
	$(\Sigma y^2):n$	81.6	95.3	182.7	184.2	243.9	89.3	36.0	73.8	123.4	1014.8
	e_y	7.0	7.5	9.9	8.0	13.7	8.1	5.0	6.4	8.2	
	r	—0.06	0.04	0.28	0.01	—0.06	0.12	—0.48	0.16	0.00	0.07
	$r_1 - r$	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	—0.03	0.07	—0.01	0.01	
År	$(\Sigma xy):n$	—113.3	—3.4	126.3	50.9	54.4	—20.7	92.5	—0.9	15.0	—17.7
	$(\Sigma y^2):n$	44.3	47.7	76.7	130.4	158.7	96.6	83.3	68.2	88.2	753.9
	e_y	5.3	6.1	7.1	9.0	10.7	7.4	8.1	7.7	7.7	
	r	—0.40	—0.01	0.48	0.13	0.11	—0.09	0.40	0.00	0.08	—0.01
	$r_1 - r$	0.02	0.00	—0.05	0.00	—0.01	0.01	—0.08	0.00	—0.01	

summorna framgått ur den förra räkningen, har jag äfven beräknat detta beroende. De i formlerna 6) använda konstanterna a och b utgöra nämligen resp. 10-års medeltals afvikelser från de 80-åriga och både deras produkt- och kvadratsummor äro ofvan bildade. Emedan dylika fall kunna vara allmänna och belysa den stora fördelen af att räkna enligt formlerna 6) må såsom exempel anföras resp. tal för vintern. Enligt solfläcksmedeltalen å sid. 7 finner man resp. $a = 66.3 - 47.5,\ 57.7 - 47.5$ o. s. v. Dessa tals kvadratsumma $\Sigma a^2 = 820.5$. Summan af de 8 tioårs kvadratsummorna i tabellen å sid. 7 är 82700. Kvadratsumman för 80-års perioden blir alltså $82700 + 10 \times 820.5 = 90905$. Detta endast såsom kontroll på det värde, som i tab. å sid. 7 är på ett något afvikande sätt beräknadt till 90920. På samma sätt får man ur temperaturmedeltalen $\Sigma b^2 = 303.0$ och $\Sigma ab = -245.6$. Enligt formlerna 6) bör i sista tabellen $\frac{\Sigma y^2}{n}$ för alla 80 år vara $\frac{80 \times 590.5 + 10 \times 303}{80} = 628.4$ såsom äfven finnes anfördt, $\frac{\Sigma xy}{n}$ åter $= -\frac{80 \times 63.0 + 10 \times 245.6}{80} = -93.7$ = ofvan. Nu är åter $\frac{-245.6}{\sqrt{820.5 \times 303.0}} = -0.49$ korrelationsfaktorn för resp. medeltal. För alla årstider och hela året äro dessa korrelationstal:

Vinter	Vår	Sommar	Höst	År
—0.49	—0.53	—0.39	0.21	—0.69

Särskildt för årsmedeltalen är korrelationsfaktorn således betydande och nära 6 ggr det sannolika felet ± 0.12. I detta fall aftager temperaturen tydligt med växande antal solfläckar, eller då solfläcksminima hela tiden hålla sig nära 0, kan man säga att temperaturen aftager med växande solfläcksmaxima. Att märka är likväl att den här använda temperaturserien ej är fullt homogen. I hvarje fall är det klart, att denna korrelation inverkar på den förra, hvarför r i tabellens sista kolumn afviker i den riktning, som sistanförda konstanter angifva.

Beträffande korrelationen med den 11-åriga solfläcksperioden må endast tilläggas, att troligen bättre resultat skulle erhållas, om man något förskjöte resp. talserier i förhållande till hvarandra. Helsingfors-temperaturen t. ex. hade jag tidigare (l. c.) funnit vara c. ett år försenad i förhållande till solfläckarna. Ett särskildt studium erfordrade äfven de dubbla variationer man funnit under en 11-årsperiod.

Temperaturens stabilitetstendens.

Med användande af senast härledda tal för temperaturen i Helsingfors har enkelt äfven den s. k. stabilitetstendensen hos väderleken kunnat undersökas enligt korrelationsmetoden. En årstid har härvid tagits såsom x, följande årstid såsom y, hvarigenom följande produktsummor (i 0°.1) och r erhållits:

	Vinter—Vår		Vår—Sommar		Sommar—Höst		Höst—Vinter	
	$\frac{\Sigma xy}{n}$	r	$\frac{\Sigma xy}{n}$	r	$\frac{\Sigma xy}{n}$	r	$\frac{\Sigma xy}{n}$	r
1831—40 . .	78.7	0.25	— 16.1	— 0.10	— 19.7	— 0.18	— 47.2	— 0.23
41—50 . .	— 73.9	— 0.18	— 42.6	— 0.21	21.5	0.19	— 42.3	— 0.18
51—60 . .	52.5	0.31	60.3	0.48	12.9	0.08	— 2.0	— 0.01
61—70 . .	81.3	0.21	38.5	0.35	— 4.2	— 0.03	121.8	0.42
71—80 . .	184.2	0.52	37.5	0.36	— 21.3	— 0.11	229.0	0.35
81—90 . .	433.7	0.99	76.5	0.67	15.9	0.21	124.4	0.48
91—00 . .	126.8	0.37	66.2	0.51	12.9	0.21	— 32.3	— 0.20
01—10 . .	153.5	0.54	84.3	0.45	50.8	0.57	39.3	0.30
Med.	129.6	0.38	38.1	0.31	8.6	0.08	48.9	0.12
$xy > 0$ i % fall		58		56		52		62

Såsom synes är stabiliteten ganska tydlig, särskildt från vinter till vår, men äfven från vår till sommar, vid öfriga årstidsskiften däremot ansenligt mindre. K ö p p e n [1]), som först närmare undersökt denna stabilitetstendens enligt den äldre metoden, där hänsyn endast tages till tecknet, ej till

[1]) Repert. für Meteorol. B. II 1871.

storleken hos produkterna xy, har funnit den största stabiliteten i Centraleuropa, 62 %, från sommar till höst, den minsta 51 % från vinter till vår, alltså ett ungefär motsatt förhållande mot det ofvan funna. Enligt samma metod, som Köppen användt får man de i tabellen sist anförda procenttalen, alltså största stabiliteten 62 % från höst till vinter.

Golfströmmen och klimatet.

Ett annat mycket allmänt diskuteradt korrelationsproblem är det särskildt af Pettersson och Meinardus ingående behandlade beroendet mellan växlingarna i den Nordatlantiska cirkulationen och i Europas klimat. Den praktiska prognostiska betydelsen af dessa resultat har väsentligt reducerats genom Grossmanns kritiska studier[1]), genom hvilka bl. a .påvisats, att en prognos från ett årskvartal till ett annat, baserad på hafstemperaturen vid norska kusten och ställd för 4 orter å tyska kusten, i medeltal gaf 55 % träff, en dylik baserad på lufttemperaturen i Kristiansund 57, en lokalprognos enligt observationer å ort och ställe åter 58 %. Den Petterssonska hafsprognosen hade alltså ingen praktisk betydelse, i det den väsentligt öfverträffas af den lokala, beroende på temperaturens allmänna stabilitetstendens. I det fall, från vinter (november—januari) till vår (februari—april), då procenttalen voro högst, var skillnaden mellan de olika prognoserna ännu större, hafsprognosen 53, Kristiansundprognosen 60 och lokalprognosen 62. Här lades såsom hos Pettersson temperaturafvikelserna till grund för beräkningen. Om förändringarna från år till år såsom hos Meinardus togos såsom utgångspunkt, erhöllos i medeltal för alla årstidsskiften 59 (hafs-) 63, resp. 59 % (lokalprognos), från vinter till vår åter resp. 59, 75 och 64 %, alltså genomgående ett sämre resultat för hafsprognosen.

På dylikt sätt har jag undersökt [2]) temperaturkaraktären under vintern i Helsingfors under 1874—1914 och utgående

---

[1]) Annalen der Hydrographie u. Marit. Meteor. 1908 s. 333.

[2]) Jfr. Finsk tidskrift 1916 juli.

från november-observationerna funnit en norsk hafsprognos gifva 57 %, en Kristiansundprognos 63, en lokalprognos åter 66 % träff. Resultatet öfverensstämmer sålunda med Grossmanns. T. o. m. var den lokala stabiliteten för temperaturen i Helsingfors (66 %) större än den för lufttemperaturen i Norge, Kristiansund 64 %, men själffallet mindre än för Nordhafvets temperatur, 70 %. Grossmann hade äfven undersökt en omvänd prognos, där temperaturen å tyska kusten var bas, och fann att Kristiansundtemperaturen med nästan samma sannolikhet sålunda kunde förutses, som temperaturen i Tyskland på grund af den i Kristiansund. Enligt Helsingforstemperaturen fann jag på samma sätt en omvänd prognos gifva 61 % för Kristiansund och 64 % för hafstemperaturen, alltså ett bättre resultat för den omvända prognosen än för den direkta. Också användes ett medeltal af november och december såsom bas i och för bestämmande af medeltalet för de 3 följande månaderna och erhölls såväl för en norsk hafsprognos för Helsingfors, som omvändt för en Helsingfors prognos gällande för Nordhafvets temperatur samma procenttal, 62.

Enligt korrelationsmetoden kan man säkrare fastställa dessa för den s. k. Golfströmprognosen ogynnsamma resultat och har jag här på prof beräknat r för sistnämnda fall och funnit följande värden, där x betecknar hafstemperaturen i Norge i medeltal för november och december 1874—1914, y temperaturen där under följande januari—mars, z och u åter resp. samtidiga värden på lufttemperaturen i Helsingfors:

Hafsprognos, lokal	$\Sigma xy = 8.26$	$\Sigma x^2 = 12.12$	$\Sigma y^2 = 16.32$;	$r = 0.59$.
H:fors » »	$\Sigma zu = 81.27$	$\Sigma z^2 = 217.93$	$\Sigma u^2 = 221.20$;	$r = 0.37$.
Hafspr. för H:fors	$\Sigma xu = 20.36$	$\frac{\Sigma \lvert x \rvert}{n} = 0.46$	$\frac{\Sigma \lvert u \rvert}{n} = 1.92$;	$r = +0.40 \pm 0.090$
H:forspr. för hafvet	$\Sigma zy = 17.16$	$\frac{\Sigma \lvert z \rvert}{n} = 1.83$	$\frac{\Sigma \lvert y \rvert}{n} = 0.53$;	$r = +0.29 \pm 0.098$

Det framgår sålunda att åtminstone i detta exempel den norska hafsprognosen ger ett större värde på r än den omvända, men endast obetydligt större än lokalprognosen. För Örebro finner man enligt samma tidsperioder $r = 0.40$

såväl för en norsk hafsprognos som för en omvänd, en Örebro-prognos för hafstemperaturen. Den lokala prognosen för Örebro visar en korrelationsfaktor 0.42, alltså ett något större värde än för en Golfströmprognos. Otvifvelaktigt är att de af Pettersson m. fl. funna resultaten i väsentlig mån endast äro uttryck för väderlekens allmänna stabilitetstendens och det är ju äfven naturligt, att en dylik skall yttra sig tydligare för själfva hafstemperaturen och för maritima trakter än för mera kontinentala. Af stort intresse vore att också genom korrelationsberäkning för andra talserier bestyrka de af Grossmann funna viktiga resultaten, hvilka synts göra den Petterssonska prognosmetoden ganska värdelös. Vallén[1]) har äfven i förbigående meddelat korrelationen mellan hafstemperaturen i november och lufttemperaturen i Örebro i februari, och finner r i detta fall hafva ett mycket stort värde 0.96, hvarför han uttalar sin förvåning öfver att denna prognosmetod ej ännu fått någon praktisk användning. Den grafiska framställning Vallén synbarligen stöder sig på gäller emellertid liksom en analog i ett senare arbete af Pettersson[2]) ej november- utan februari-temperaturen för hafvet, ehuru också hos Pettersson samma förväxling förekommer. I den sistnämndes första arbete af 1896[3]) finnas samma kurvor med rätt rubrik. Sålunda gäller ofvananförda $r = 0.96$ för de samtidiga temperaturvariationerna hos hafvet och luften i Sverige.

Wojeikoffs regel om snöns verkan på vårtemperaturen.

Slutligen har jag också beräknat korrelationen för några i Korhonens arbete[4]) angifna data beträffande snötäckets verkan på vårtemperaturen. Wojeikoff har bestyrkt denna teoretiskt helt naturliga regel endast genom några enstaka valda exempel, men Korhonen har genom ett större 20-årigt material för Finland närmare

[1]) Svensk teknisk tidskrift 1915.

[2]) Annalen der Hydrographie und Marit. Meteor. 1914 s. 265.

[3]) Meteorol. Zeitschr. 1896 s. 311.

[4]) Die Ausdehnung und Höhe der Schneedecke, Helsinki 1915.

undersökt densamma och funnit tal, enligt hvilka framgår, att i genomsnitt för de behandlade 8 områdena (I—VIII s. 181) regeln är rätt i 70 % fall, d. v. s. i detta antal fall åtföljes ett öfver normalt snödjup i medlet på mars af en kall april och tvärtom. Vid ett annat tillfälle har jag härtill emellertid gjort den anmärkningen, att detta till en del väl endast är en följd af den allmänna stabilitetstendensen, i det att under ifrågavarande 20 år 1892—1911 denna tendens från vinter till april var 60 %. En kylig vinter har nämligen i allmänhet också ett stort snödjup i mars och tvärtom. Detta har jag närmare sökt verificera genom beräkning af resp. r hvilka för resp. 8 områden blefvo följande:

		Vintertemp. o. apriltemp.		Snödjup i mars och apriltemp.	
		r	r_1-r	r	r_1-r
I	Mariehamn	0.30	0.03	— 0.65	0.03
II	H:fors, T:fors, Åbo . .	0.45	3	— 0.63	— 1
III	Viborg	0.68	4	— 0.41	— 3
IV	Vasa	0.62	— 2	— 0.34	2
V	T:fors, J:kylä, Kuopio .	0.49	— 2	— 0.72	1
VI	Värtsilä	0.69	— 4	— 0.30	2
VII	Uleåborg	0.49	— 6	— 0.31	3
VIII	Kajana	0.27	— 1	— 0.01	0
	Med.	$r = 0.50$	± 0.03	$r = -0.42$	± 0.02

För vissa områden (I, II och V) synes sålunda snötäcket utöfva en större verkan på temperaturen i april än vintertemperaturen, men för de flesta områden och i medeltal blir r i förra fallet mindre än i det senare, d. v. s. egendomligt nog kommer snötäckets verkan här ej till synes, utan främst endast stabilitetstendensen, denna troligen dock förstorad genom snötäckets samtidiga inverkan. Här liksom tidigare skiljer sig det enl. formel 8) beräknade approximativa värdet r_1 endast oväsentligt från det riktiga r.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LVIII. 1915—1916. Afd. A. N:o 30.

Maskin för beräkning af följder af värden på s. k. harmoniska uttryck

af

ROLF WITTING.

Vid behandling af många problem inom geofysiken, liksom inom flere andra vetenskapsgrenar, förekommer ofta, vanligen för ekvidistanta argumentvärden, beräkning af värden på summor af termer, som ha formen

$$H \cos (\nu t - \varkappa),$$

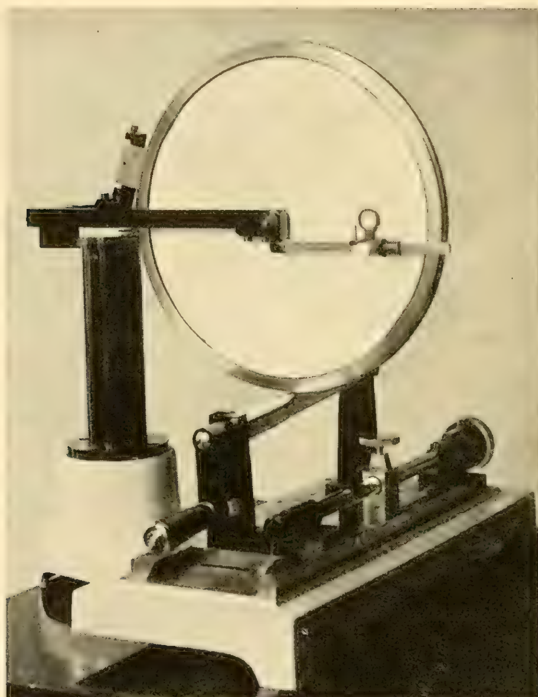
där H, ν och $\varkappa$ äro konstanter, t argument. Beräkningarna kunna ställa sig rätt arbetsdryga och tidsödande, hvarför man på olika sätt, mest genom utarbetande af lämpliga tabeller, sökt förenkla dem.

Sysselsatt med dylika beräkningar, gjorde jag för ett antal år sedan några utkast till enkla instrument till arbetets underlättande; numera har byggts ett sådant instrument, som afser att snabbt term för term, främst för ekvidistanta argumentvärden, ge värden på uttrycket här ofvan.

Instrumentets utseende framgår af figuren. En pelare, fästad å en fotplatta af järn, uppbär medels en horisontal arm en löpcirkel, indelad i grader och försedd med nonie. På löpcirkeln är med fyra justerskrufvar fästad en glasskifva, som är försedd med en indelning med parallela sträck. Såsom fortsättning på den uppbärande armen finnes en stång, längs hvilken en afläsningsinrättning, för undvikande

af parallaxfel i form af ett slags sikte, är förställbar. Inställning af denna på nollinjen, d. v. s. den linje å löpcirkeln, som går genom dess medelpunkt, motsvarar i alla lägen af siktet ett cirkelläge om 90° eller 270°; afläsningspunkten är förskjutbar längs en radie i löpcirkeln.

Inställes siktet vid ett löpcirkelläge om 0° på punkten *H* å den löpcirkeln täckande skalan, ger tydligen en afläs-



ning å denna skala vid löpcirkelläget *v* värdet $H \cos v$, tecknet beroende på cirkelhalfvan.

Under löpcirkeln finnes monterad å en kälke på fotplattan en konisk drifvals, som med en vef kan kringvridas; vefven kan efter exakt beskrifvet hvarf med en i handtaget fästad spärrinrättning fixeras. Den koniska valsen har närmast handtaget en diameter om något mer än $^1/_{10}$ af löphjulet, vid den andra om något mindre än $^1/_{30}$. Armen, som uppbär löphjulet, är rörlig kring två tappar vid pelaren.

Då armen nedsänkes, hvilket sker med tillhjälp af en skruf, kommer löphjulet med sin och en del af armens vikt att hvila på valsen, som det då af friktionen tvingas följa. Är nu förhållandet mellan löpcirkelns radie och radien för det ställe af valsen, där löpcirkeln berör denna, f, motsvarar tydligen ett hvarf af valsen $1/f$ hvarf af löpcirkeln, och om utgångsläget är löpcirkelläget 0° erhålla vi tydligen vid fortsatt kringvridning af valsen, ν beteckne $360°/f$, värden på

$$H \cos \nu t \quad , \text{ där } t = 0; 1; 2; \ldots ..,$$

eller för ett utgångsläge om $360° - \varkappa$

$$H \cos (\nu t - \varkappa).$$

För inställning af önskadt värde på $f = 360°/\nu$ förskjutes kälken mellan två kulissjärn. Å den ena kulissen är anbragt en skala, å kälken en nonie; en spärrskruf fästad vid kälken griper om en stång parallell med kälken strax ofvan denna; stången kan medels en mikrometerskruf för fininställning något förskjutas i sin längdriktning.

Arbetet med instrumentet kan *ordnas* t. ex. på följande sätt. Ur en uppgjord tabell tages det mot gifvet ν-värde svarande läget af kälken, som inställes enligt skalan å kulissen och fastläses. ν-värdet kan då något afvika från det gifna; genom vridning af valsen ett tillräckligt antal hvarf bestämmes det faktiskt erhållna. Felet öfversättes till mikrometerparter och rättas med mikrometern. Vid ett löpcirkelläge om 0° inställes siktet på värdet H å skalan af parallela linjer på löpcirkeln, för säkerhets skull kan centreringen kontrolleras genom afläsningar vid 90°, 180° och 270°. Löpcirkeln, som härunder hållits hvilande på sin stödskruf, inställes på $360° - \varkappa$ och nedsänkes försiktigt genom lossande af denna. Värdet för $t = 0$ afläses då omedelbart, och de följande värdena erhållas successivt genom vridning af valsen hvarf efter hvarf.

Rörande apparatens *dimensioner* må nämnas, att löpcirkelns diameter är 18 cm. De nämnda extremvärdena på

f, något mindre än 10, något mer än 30, motsvara en intervall för ν från 36°.1—11°.7. Genom vridning om två eller flere hvarf kunna önskade större ν-värden erhållas, liksom ock med tillhjälp af löpcirkelns gradindelning mellanliggande.

För åskådliggörande af apparatens *noggrannhet* må nämnas, att ν kan fixeras med fem signifikativa siffror; kontroll på ν-värdets riktighet ger under arbetet en efter bestämdt antal hvarf utförd afläsning på löpcirkelns gradindelning. Afståndet mellan linjerna å löpcirkelns paralleluppdelning är 0.8 mm, och uppskattas tiondedelar af detta. Linjernas antal är 100, och löper sålunda skalan till 1,000, där den sista siffran är osäker om en enhet.

Apparaten har *utförts* af statsmekanikern V. Falck-Rasmussen.



ÖFVERSIGT

AF

FINSKA VETENSKAPS-SOCIETETENS

FÖRHANDLINGAR.

LVIII.

1915—1916.

A. MATEMATIK OCH NATURVETENSKAPER.



HELSINGFORS 1916.

Pris 9 mark.


MBL WHOI Library - Serials
5 WHSE 04373